Gleichgewichte zwischen Kristallen und Schmelze im Kautschuk

und deren Abhängigkeit von Temperatur und Druck

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Walter Kirsch

aus Görlitz in Schlesien

Tag der Promotion: 20. Oktober 1937

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Mai 1937

1937

Druck: Triltsch & Huther, Berlin O 27

60

Berichterstatter: Prof. Dr. Thiessen.

Prof. Dr. Günther.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

I. Einleitung.

Ergebnisse, die bisher über das Verhalten von Kautschuk beim Dehnen und Entspannen vorliegen, sind im Wesentlichen folgende:

Beim Dehnen eines Kautschukbandes ordnen sich die statistisch verteilten Moleküle des isotropen Grundzustandes längs der Dehnungsrichtung und springen bei einem bestimmten Dehnungsbetrage in ein Gitter ein.

Diese Kristallisation wurde durch das Auftreten eines Faserdiagrammes im Röntgenlicht (1) und durch Anisotropieerscheinungen im polarisierten Licht (2) nachgewiesen. Bei adiabatischer Dehnung tritt eine Erwärmung des Fadens ein (Gough-Joule-Effekt), die zum größten Teil durch auftretende Kristallisationswärme hervorgerufen wird (3). Messungen der Volumenänderung beim Dehnen eines Kautschukfadens ergeben eine Volumenabnahme bezw. eine Dichtezunahme mit steigendem Dehnungsbetrage (4).

Alle diese Erscheinungen sind abhängig vom Dehnungsbetrage, d. h. die Intensität und Schärfe des Röntgendiagrammes, der Wert der Doppelbrechung und der auftretenden Wärmemenge sowie die Volumenänderung nehmen mit dem Dehnungsbetrage zu. Unter Ausschaltung aller Relaxationswerte sind diese Änderungen in bestimmten Temperaturbereichen völlig reversibel (5).

Aus weiteren Beobachtungen wird auf die Abhängigkeit dieser Kristallisationserscheinungen von der Temperatur geschlossen bezw. diese Abhängigkeit wenigstens orientierend angegeben (6). In dieser Arbeit wird die Temperaturabhängigkeit exakter angegeben und es wird versucht werden, den Temperaturbereich zu finden und zu begrenzen, in dem diese Abhängigkeit realisierbar ist.

In den bisher vorliegenden Arbeiten werden diese Änderungen in der Regel auf konstanten Dehnungsbetrag bezogen bezw. in Abhängigkeit vom Dehnungsbetrage angegeben. Die Messungen dieser Änderungen sind bis vor kurzem vorgenommen worden während Zeiten, in denen der jeweilige Endwert bei weitem noch nicht erreicht worden ist. L. Hock weist nachdrücklich darauf hin, daß diese Änderungen in hohem Maße

eine Funktion der Zeit sind (6). Aus Angaben von Thiessen und Wittstadt (5) und den Ergebnissen dieser Arbeit ist darauf zu schließen, daß die Zeitabhängigkeit dadurch bedingt wird, daß die Kristallisation, um zu einem Endwert, nämlich einem Gleichgewicht zwischen Kristallen und Schmelze, zu gelangen, viel Zeit braucht.

Die bisher bekannten Kraft-Dehnungs-Kurven (7) und ihr Zusammenhang mit beobachteten physikalischen Eigenschaften des Kautschuks lassen erkennen, daß nicht nur der Dehnungsvorgang bei der Ordnung der Moleküle eine Rolle spielt. Beim Dehnen eines Kautschukfadens wird auf ihn ein zweiseitiger Druck ausgeübt, der bei einem bestimmten Betrage die längs der Dehnungsrichtung geordneten Moleküle zwingt, den möglichst kleinsten Raum einzunehmen und in ein Gitter einzuspringen. Ruhemann und Simon (7) hatten aus dieser Erkenntnis heraus Versuche zum Nachweis des Druckeinflusses auf die Kristallisation angestellt, die jedoch daran scheiterten, daß die Verfasser nicht im geeigneten Temperaturbereich arbeiteten und den Einfluß der Zeit außer Acht ließen.

Die Überlegungen zu vorliegender Arbeit waren deshalb unter genauer Berücksichtigung des Druck-, Temperatur- und Zeiteinflusses folgende:

1. Es muß eine experimentelle Bestätigung dafür gefunden werden, daß der Druck tatsächlich und zwar in bestimmten Temperaturbereichen ein wesentlicher Faktor für eine erzwungene Kristallisation ist.
2. Es ist experimentell festzulegen, ob sich zwischen kristallisierter Phase und Schmelze ein für jeden Druckwert bestimmtes Gleichgewicht einstellt und in welchem Umfange dieses druckabhängig ist. (Auf Grund der Vorstellungen von Thiessen und Wittstadt (8).)
3. Es müssen die Grenzen des Temperaturbereiches aufgesucht werden, in dem dieses druckabhängige Gleichgewicht überhaupt besteht, um festzustellen, wieweit eine Veränderung der Temperatur innerhalb dieses Bereiches von Einfluß auf den Gleichgewichtszustand ist.

Bei den experimentellen Untersuchungen und den Erörterungen dieser drei Fragestellungen ist es, wie die Erfahrung gelehrt hat, nicht immer möglich, sie klar von einander zu trennen. Die Abhängigkeit aller Varianten untereinander zwingt oft zu einer zusammenhängenden Behandlung.

II. Kristallisation durch allseitigen Druck.

Wenn der Druck für die erzwungene Kristallisation im gedehnten Kautschuk von wesentlichem Einfluß sein soll, so muß zweifelsohne auch dann eine gittermäßige Ordnung auftreten, wenn eine Kautschukprobe allseitigem Druck ausgesetzt wird. Es fällt hierbei zwar das ordnende Prinzip einer Richtungsbevorzugung weg, trotzdem müßte aber, wenn die vorher gemachte Annahme sich bestätigen sollte, eine kristalline Phase auftreten. Im Röntgenlicht wird sich Kristallisation jedoch nicht als Faserdiagramm, sondern, da in diesem Falle die Kristallite ungeordnet in der Schmelze eingebettet sind, als Debye-Scherrer-Diagramm ausweisen. Angestellte Versuche gaben diesen Vorstellungen vollständig Recht.

Proben aus unvulkanisiertem Kautschuk blieben unter Druck im Kühlschrank während der Versuchsdauer aufbewahrt. Zum Vergleich wurden gleiche Kautschukscheiben bei gleicher Temperatur aber unbelastet während der gleichen Zeit im Kühlschrank belassen. Die Belastungen des unter Druck befindlichen Materials betrugen pro cm^2 200 g, 525 g, 850 g, 1550 g, 2800 g, 4200 g, 5500 g, 6800 g. Die Kühlschranktemperatur schwankte während der Versuchsdauer zwischen $+4°$ und $+6°$ C.

Nach einem Vierteljahr wurden diese Proben im Röntgenlicht untersucht. Sie wurden dazu den Druckkammern entnommen und auf einen unterhalb von $+10°$ gekühlten Objektträger in eine ebenfalls auf diese Temperatur gekühlte Aufnahmekammer gebracht. Daß diese Behandlung der Präparate erlaubt war, wenigstens für diese orientierenden Versuche, ergeben die nachfolgenden Ausführungen über den Temperaturbereich in dem die einmal gebildete kristalline Phase beständig ist.

Es zeigte sich, daß alle Präparate gleich ob ohne oder mit Belastung aufbewahrt im Temperaturbereich von $+4°$ bis $+6°$ lederartig, trübe und unelastisch geworden waren. Die Röntgendiagramme aller Proben zeigten neben einem verwaschenen Halo Debye-Scherrer-Ringe.

Durch diese Ergebnisse war zunächst, da ja die unbelasteten Proben ebenfalls Kristallisation aufwiesen, noch kein Beweis dafür erbracht, daß der Druck ein grundlegender Faktor zur Erzielung einer erzwungenen Kristallisation sei. Die Befunde erwiesen sich jedoch als gute Übereinstimmung mit

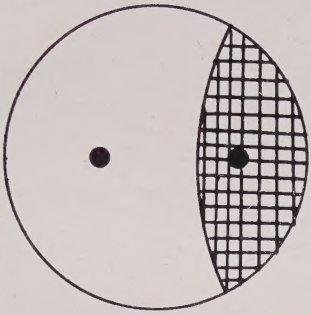
den von I. R. Katz und Hauser und Rosbaud gefundenen Debye-Scherrer-Interferenzen beim gefroren gelagerten Kautschuk (9).

Da nach den bisherigen Erkenntnissen der Temperaturbereich bei solchen Untersuchungen am Kautschuk eine ausschlaggebende Rolle spielt, war anzunehmen, daß auch in diesem Falle bei der Wahl des geeigneten Temperaturbereiches dieser Untersuchungsmethode der Erfolg nicht versagt bleiben würde. Aus diesem Grunde wurden neue Versuchsreihen angesetzt und zwar diesmal bei Temperaturen von +8, +10, +12 und +15° und Zimmertemperatur. Die Druckwerte betrugen 15 Atm. Gleichzeitig wurden neben den unter Druck befindlichen Präparaten jeweils bei der gleichen Temperatur unbelastete Proben aufbewahrt und ferner zum Vergleich nochmals eine Serie ungedrückter Kautschukscheiben bei der Kühlschranktemperatur von +4° bis +6°. Nach 37 Tagen erhielt man von den zuletzt erwähnten Präparaten das gleiche Debye-Scherrer-Diagramm, wie von den schon beschriebenen Versuchsserien. Alle anderen Proben ergaben nach dieser Zeit im Röntgendiagramm einzig und allein den verwaschenen Halo amorpher Substanz. Erst nach 71 Tagen trat bei den unter Druck befindlichen und bei +8° aufbewahrten Proben im Röntgendiagramm eine Änderung auf. Der breite Halo wurde aufgespalten und es zeigten sich die ersten schwachen Kristallpulver-Interferenzen. Nach 71 Tagen bei einer Temperatur von +8° und einem Druck von 15 Atm. war also ein Teil der Schmelze in den kristallisierten Zustand übergegangen. Die bei gleicher Temperatur ohne Druck aufbewahrten Proben erwiesen sich nach der gleichen Zeit als noch völlig amorph.

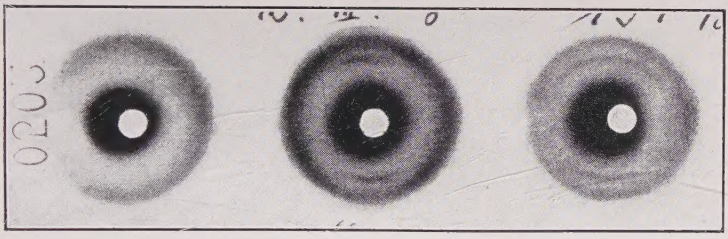
Weitere Aufnahmen wurden nach 81, 91 und 131 Tagen gemacht. Es ergab sich dabei bis auf die Tatsache, daß die Interferenzen an Schärfe und Klarheit etwas zunahmen, das gleiche Bild. Alle anderen Proben, die bei höherer Temperatur als +8° gleich ob mit oder ohne Belastung aufbewahrt waren, zeigten im Röntgendiagramm auch noch nach 141 Tagen nur den verwaschenen Halo. Bei den angewandten Drucken (15 Atm.) war also noch keine kristalline Phase nachzuweisen. Hier müssen weitere Versuche bei höheren Drucken folgen, die zur Zeit experimentell vorbereitet werden.

Einen außerordentlich bündigen Beweis dafür, daß bei einer Temperatur von +8° zur Erzwingung einer kristallinen Phase im unvulkanisierten Kautschuk ein zusätzlicher Druck erforderlich ist, ergab folgende Beobachtung:

Eine der im ungedrückten Zustand bei +8° aufbewahrten Proben war zufällig zum Teil unter die Druckkammer geraten. Es lastete während einer Zeit von 32 Tagen auf diesem Flächenteil der Scheibe ein gewisser Druck. Als nun die Probe zur Untersuchung entnommen wurde, erwies sich dieses Flächenstück als trübe und lederartig im Gegensatz zu dem Teil, der



Figur 1.



Aufnahme 1 2 3

Figur 2.

nicht belastet war. Die von beiden Flächenstücken erhaltenen Röntgenaufnahmen zeigten dann auch, daß die ungedrückte Fläche keinerlei Kristallisation aufwies, daß dagegen das gedrückte Stück zum Teil kristallisiert war. Da der Gummi jedoch diesem auf ihn ausgeübten Druck seitlich entweichen konnte, ist es erklärlich, daß die Interferenzen nicht vollständige Debye-Scherrer-Ringe ergaben, sondern eine richtungsbedingte Struktur aufwiesen. Das Ausweichen bezw. die Richtungsordnung verlief, wie aus der Stellung des Präparates während der Aufnahme, der Durchstrahlungsrichtung und dem

erhaltenen Diagramm hervorging, nach den Spitzen des Zweiecks. Figur 1 zeigt eine Skizze der Probe. Die schraffierte Fläche stellt den belasteten Teil der Scheibe dar, die schwarzen Punkte die Durchstrahlungsrichtung senkrecht zur Papierebene.

Die in Figur 2 wiedergegebenen Röntgenaufnahmen zeigen die Diagramme 1. des unbelasteten Teiles, 2. des belasteten Teiles der Probe und 3. eines Präparates des unter allseitigem Druck stehenden Kautschuks bei +8°. Die Aufnahmen wurden nach einer Lagerungszeit von 131 Tagen gemacht.

Diese Ergebnisse lassen klar erkennen, daß unterhalb von +8° unvulkanisierter Kautschuk unter Berücksichtigung von Zeitfaktoren spontan zur Kristallisation zu bringen ist. Bei dieser und bei höherer Temperatur ist eine zusätzliche mechanische Beeinflussung, nämlich eine Drucksteigerung nötig, um das Auftreten einer kristallisierten Phase zu erzwingen. Kautschuk gehört zu den hochmolekularen und hochviskosen Stoffen, bei denen die Keimbildung viel Zeit braucht und deren Kristallisationsgeschwindigkeit sehr gering ist. Aus diesem Grund ist die Funktion der Zeit bei solchen Versuchen niemals außer Acht zu lassen. Es ist damit zu rechnen, daß auch bei den höheren Versuchstemperaturen noch eine Kristallisation erzwungen werden könnte, wenn man nur die Versuchsdauer dementsprechend verlängert und vor allem die geeigneten Druckwerte für jede Temperatur auswählt. In diesem Zusammenhange sei auf die folgenden Ausführungen über die Unterkühlung und auf die Besprechung der Schmelzkurven verwiesen.

Nachdem durch diese Versuche klar erwiesen war, daß innerhalb eines bestimmten Temperaturbereiches durch Druck eine Kristallisation im Kautschuk erzwungen werden kann, interessierte es vornehmlich, die Grenzen dieses Bereiches zu suchen und wenn möglich experimentell zu belegen.

Zunächst war der Schmelzpunkt der gebildeten Kristalle zu bestimmen. Man fand, daß die einmal gebildeten Kristalle auch dann, wenn die Proben nach der Kristallisation entlastet wurden, beständig blieben. Noch nach einem halben Jahr zeigten sich im Röntgenlicht klare Interferenzen und die Proben hatten ihr Äußeres nicht verändert. Die einzige Bedingung dabei war, daß sie bei einer Temperatur unterhalb von 20° aufbewahrt blieben. Nach dem Tempern der kristallisierten Proben während jeweils zwei Stunden bei 15°, 18°, 20°, 23° wurden bei 20° noch Reflexe im Röntgendiagramm gefunden, diese verschwanden aber zwischen 20° und 23°, sodaß nachher wieder

nur noch der breite Halo der amorphen Substanz zu erkennen war. Der Schmelzpunkt des kristallisierten Anteils liegt demnach zwischen 20° und 23°, eine Tatsache, die in guter Übereinstimmung mit den Angaben von L. Hock (10) steht, der beim geforenen Rohkautschuk einen Schmelzpunkt von 22° bis 23° angibt. Bei diesen eben beschriebenen Untersuchungen befanden sich die Proben im unbelasteten Zustand, nachdem sich einmal eine kristalline Phase gebildet hatte. Nach diesen Ergebnissen ist also anzunehmen, daß bei der Temperatur von 20° bis 23° theoretisch unvulkanisierter Kautschuk ohne irgendwelchen Einfluß zur Kristallisation zu bringen sein müsse. Seine hochmolekulare und hochviskose Natur steht bei dieser Temperatur einer Kristallisation jedoch hemmend entgegen. Jedenfalls ist nach experimentell erfaßbaren Zeiten das Auftreten einer kristallinen Phase nicht nachzuweisen. Erst wenn die Temperatur unterhalb von 8° gesunken ist, also ein bestimmter Grad der Unterkühlung erreicht ist, kann innerhalb angemessener Zeit Kristallisation nachgewiesen werden. Durch mechanischen Einfluß z. B. durch Druck kann diese Unterkühlungstemperatur heraufgesetzt werden, wodurch bei einer Temperatur von +8° und darüber in experimentell erfaßbaren Zeiten schon Kristallisation möglich ist.

Die Tatsache, daß in diesem Falle ein recht exakter Schmelzpunkt angegeben wird, steht nicht im Widerspruch zu dem folgenden Teil der Arbeit, in dem von einer Druckabhängigkeit des Schmelzpunktes gesprochen wird. Wie schon erwähnt sind diese Schmelzpunktsbestimmungen am unbelasteten Objekt durchgeführt worden. Es ist sicher, daß bei steigenden Druckbelastungen während der Schmelzpunktsbestimmung der Schmelzpunkt zu höheren Temperaturen wandern wird.[1]) Leider stellen sich diesen exakten Messungen bei allseitigem Druck noch erheblich Schwierigkeiten in den Weg, die erst noch ihrer Überwindung harren. Zur Unterstützung dieser Annahme kann aber hierbei auf Ergebnisse von Ruhemann und Simon (11) verwiesen werden, die die Verfasser bei der Bestimmung der spez. Wärme von Kautschuk gewonnen haben. Beim auf 400 % gereckten Sheetstreifen erhielten sie bei der Messung der spez. Wärme sobald sie von niederen Temperaturen ausgingen unter anderem zwischen 30° und 40° ein ausgeprägtes Maximum in ihrer Kurve, das sie als γ-Anomalie bezeichneten und das sich

[1]) vergl. die Schmelzkurven am gereckten Kautschuk (Fig. 10).

bei zunehmender Reckung zu höheren Temperaturen hin verlagert. Die Verfasser erklären das Auftreten dieser γ-Anomalie in völliger Übereinstimmung mit unserer Annahme als durch einen Schmelzvorgang bedingt. Wenn nun dieses Aufschmelzen mit steigender Reckung bezw. Dehnung zu höheren Temperaturen wandert, so ist dadurch, nach dem was in einem folgenden Teil dieser Arbeit noch zu besprechen sein wird, eine Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck gegeben.

Da sich des hydrostatischen Druckes wegen (s. experimentellen Teil), der auf die Proben ausgeübt wurde, die Kautschukscheiben während der Versuchsdauer in Wasser befanden, mußte untersucht werden, ob nicht die Flüssigkeit einen Einfluß auf die Kristallisation ausüben würde. Aus diesem Grunde wurden gleiche Serien in Wasser und Alkohol, beides Flüssigkeiten, in denen Kautschuk bei diesen Temperaturen praktisch unlöslich und unquellbar ist, ohne Druck bei der gleichen Temperatur und während der gleichen Zeit wie die anderen Proben im Kühlschrank belassen. Auch diese Serien zeigten nach 37 Tagen das gleiche Diagramm in gleicher Intensität und Schärfe, wie das Material, das ebenfalls ohne Druck bei gleicher Temperatur aber in trockenem Zustande aufbewahrt worden war. Aus dieser Tatsache ergibt sich also, daß die angegebenen Flüssigkeiten ohne Einfluß auf die Kristallisation sind.

Durch Vervollkommnung der Aufnahmetechnik erhielt man von den kristallisierten Proben ein für diese Stoffe sehr klares und scharfes Debye-Scherrer-Diagramm. Es war nun von Interesse, die Lage der Interferenzen in diesem Diagramm mit derjenigen zu vergleichen, die man im Faserdiagramm beim gedehnten Kautschuk erhalten hatte. Aus diesem Grunde wurden in der gleichen Aufnahmekammer Aufnahmen von einem maximal gedehnten Kautschukfaden und von einer kristallisierten Probe aus den erwähnten Serien gemacht. Die Temperatur in der Kammer schwankte während beider Aufnahmen zwischen $+5°$ und $+10°$.

Fig. 3 zeigt das bekannte Faserdiagramm vom extrem gedehnten Kautschuk, Figur 4 das Debye-Scherrer-Diagramm, das von den allseitig gedrückten Proben erhalten wurde. Werden beide Filme zur Deckung gebracht, so erkennt man, daß die Punkte des Faserdiagrammes mit den Debye-Scherrer-Linien zusammenfallen.

Zusammenfassend ist über die im ersten Teil dieser Arbeit beschriebenen Versuche und Ergebnisse folgendes zu sagen:

Figur 3.
Fe $K_{\alpha\beta}$ 30 KV 9 MA Bel. Z. 7 Std.
Blende 0,5 mm

Figur 4.
Fe $K_{\alpha\beta}$ 30 KV 9 MA Bel. Z. 19 Std.
Blende 0,3 mm

Naturkautschuk zeigt nach längerer Lagerzeit unterhalb von +8° im Röntgenbild Pulverinterferenzen. Bei diesen Temperaturen ist für das Auftreten einer kristallinen Phase ein mechanischer Einfluß unnötig. Bei einer Temperatur von +8° und darüber ist, unter Berücksichtigung von Zeitfaktoren, eine Kristallisation zu erzwingen, sobald der Druck erhöht wird. Bisher sind Ergebnisse gefaßt worden bei einer Temperatur von +8°, einem Druck von 15 Atm. und einer Einstellzeit von 71 Tagen. Die einmal, sei es nun durch Druck oder spontan, kristallin erhaltene Phase hatte, nachdem die Proben entlastet waren, zwischen +20° und +23° ihren Schmelzpunkt. Theoretisch müßte also schon bei dieser Temperatur Kristallisation möglich sein, praktisch ist aber eine erhebliche Unterkühlung, die zum Teil durch Druck verringert werden kann, dafür nötig. Bei diesen Versuchen ist eine exakte Bestimmung der Druckabhängigkeit des Schmelzpunktes experimentell noch nicht möglich gewesen, doch ist es als sicher anzunehmen, daß der Schmelzpunkt, der bei normalem Druck zwischen +20° und +23° gefunden worden ist, sich mit steigendem Druck zu höheren Temperaturen verlagert. Die Beobachtungen von Ruhemann und Simon bei den Messungen der spez. Wärmen sprechen dafür und ebenfalls die von G. v. Susich gefundene Schmelzkurve, die in Abhängigkeit von der Temperatur die Dehnung angibt, bei der ein Faserdiagramm erscheint (12).[2])

Angestellte Beobachtungen über die auftretenden Wärmetönungen, hervorgerufen durch Druck oder Zug, am Kautschuk lieferten Ergebnisse, die sich gut in die Vorstellungen über die Druckabhängigkeit der Kristallisation einreihen lassen.

Wird eine Kautschukprobe adiabatisch gepreßt, so tritt eine anormal hohe Wärmemenge auf. Diese Wärmemenge ist mit negativem Vorzeichen beim Entspannen wieder zu beobachten. Legt man Mittelwerte der von Kröger (13) gefundenen spez. Wärmen zugrunde, so erhält man eine Wärmetönung bei einem Druck von ungefähr 100 Atm, die größenordnungsmäßig 6—7 cal/g Kautschuk entspricht. Diese Werte stimmen mit den von Ruhemann und Simon angegebenen (11) überein, die etwa 6 cal als Schmelzwärme gefunden haben. Derartig hohe Kompressionswärmen sind bisher bei anderen Stoffen nicht gefunden worden, so daß die Annahme berechtigt ist, die gefundene Wärmetönung zum großen Teil auf auftretende Kristallisationswärme zurückzuführen. Die bisher und in dieser Arbeit bei

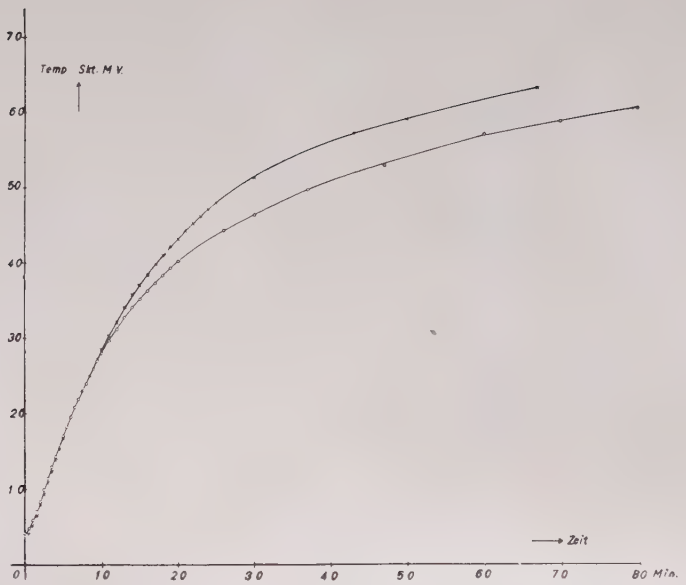
[2]) vergleiche ferner Fig. 10 dieser Arbeit.

anderen Versuchen gemachten Erfahrungen stehen ebenfalls in Übereinstimmung mit diesen Anschauungen. Diese Versuche wurden mit verschiedenem vulkanisiertem und unvulkanisiertem Gummimaterial angestellt und trotz verschiedenartiger Füllstoffe, Ruße, Zinkweiß usw. wurden stets wenigstens größenordnungsmäßig gleiche Wärmetönungen festgestellt. Durch diese Versuche sollen vorläufig keine quantitativen Angaben gemacht werden, es handelt sich im Augenblick erst um orientierende Messungen.

Wenn durch Druck eine kristalline Phase entsteht, müßte sich bei Aufnahme von Erhitzungs- und Abkühlungskurven ein Aufschmelzen in irgendeiner Weise äußern. Zu diesem Zwecke wurden unter Druck befindliche Gummischeiben nach Ausgleich der auftretenden Wärmetönung langsam erhitzt und die Erhitzungskurve in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen. Es traten dabei nicht, wie erwartet wurde, ausgeprägte Haltestrecken auf. Dagegen war zweifellos zu erkennen — und zwar beliebig oft reproduzierbar — daß die Kurve, die vom gepreßten Gummi aufgenommen worden war, gegenüber derjenigen vom ungepreßten das Bestreben zeigte, unterhalb dieser, also bei niedriger liegenden Temperaturen bei gleichen Zeiten, zu verlaufen. Diese Tatsache ist auf Grund von Anschauungen von Thiessen und Wittstadt (8) und den in dieser Arbeit noch zu beschreibenden Ergebnissen so zu erklären, daß man bei der erzwungenen Kristallisation im Kautschuk eine lückenlose Reihe von Mischkristallen annimmt. Die Voraussetzung dafür ist das Vorliegen einer ebenfalls lückenlosen Reihe sämtlicher Polymerisationsstufen im unbeanspruchten Kautschuk. Bei beginnender Kristallisation springen erst die Moleküle des höchsten Polymerisationsgrades in ein Gitter ein, dann die nächstfolgenden usw. Daraus resultiert schließlich die lückenlose Reihe von Mischkristallen, für deren Annahme der Gang der Erhitzungskurven einen Anhaltspunkt bietet. Der Gang der Erhitzungskurve vom gepreßten Gummi bei tieferen Temperaturen als der vom ungepreßten erklärt sich dann dadurch, daß dauernd Wärme zum Schmelzvorgang der Mischkristalle verbraucht wird.

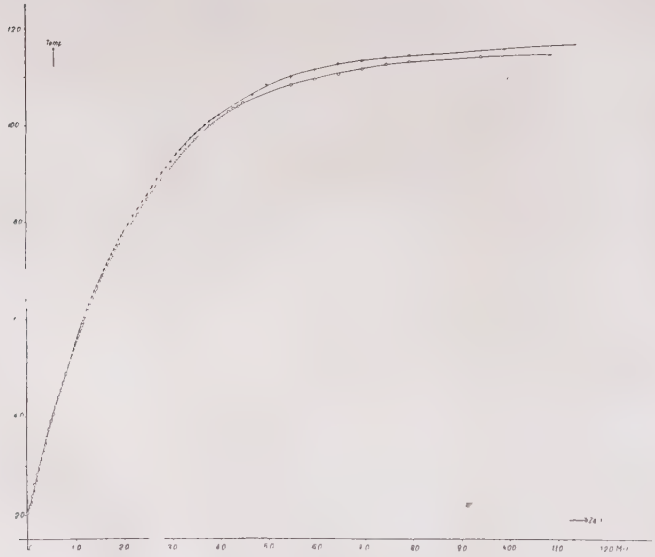
In Figur 5 ist die Erhitzungskurve vom allseitig gepreßten und die vom ungepreßten wiedergegeben.

Die Abkühlungskurven zeigten analoge Effekte. Die Kurven des gepreßten Materials lagen infolge des Auftretens von Kristallisationswärme bei höheren Temperaturen als die Kurven von ungepreßten Proben. Die Effekte waren jedoch in



Figur 5.

o-o-o-o Erhitzungskurve vom gepreßten Gummi.
+-+-+-+ Erhitzungskurve vom ungepreßten Gummi.



Figur 6.

o-o-o-o Erhitzungskurve vom auf 500 % gedehntem Gummistreifen.
+-+-+-+ Erhitzungskurve vom ungedehnten Streifen.

diesem Falle wesentlich undeutlicher, da hierbei Kristallisationsverzögerungen eine erhebliche Rolle spielen. Sie traten erst nach längerer Zeit auf, in der die Temperatur schon wesentlich gesunken war.

Die gleichen Ergebnisse wurden bei Erhitzungs- und Abkühlungskurven erhalten, die am gedehnten und ungedehnten Kautschukband aufgenommen worden waren.

Figur 6 gibt diese Kurven wieder.

Infolge experimenteller Unzulänglichkeiten erheben diese Versuche vorläufig keinen Anspruch auf Exaktheit und die Ergebnisse sollen deshalb auch im Augenblick nur rein qualitativ gewertet werden. Sie zeigen jedoch einen Weg, auf dem eine neue Sicherstellung der dargelegten Vorstellungen zu gewinnen ist.

Die experimentellen Unzulänglichkeiten der bisher angewandten Methode lagen in der Messung der auftretenden Wärmetönungen mit Thermoelementen. Infolge des schlechten Wärmeleitvermögens von Kautschuk können Wärmetönungen nur dann mittels eines Thermoelementes genau registriert werden, wenn sich der Vorgang der Erwärmung in unmittelbarer Nähe der Lötstelle abspielt. Dadurch wird bei diesen Versuchen nur ein geringer Teil der auftretenden Wärmemenge der Messung zugänglich.

Bei Druck und Zugversuchen bietet auch die Einführung des Thermoelementes in den Gummi Schwierigkeiten. Quantitativ auswertbare Ergebnisse werden erst durch exakte kalorimetrische Untersuchungen zu erhalten sein, die augenblicklich experimentell vorbereitet werden.

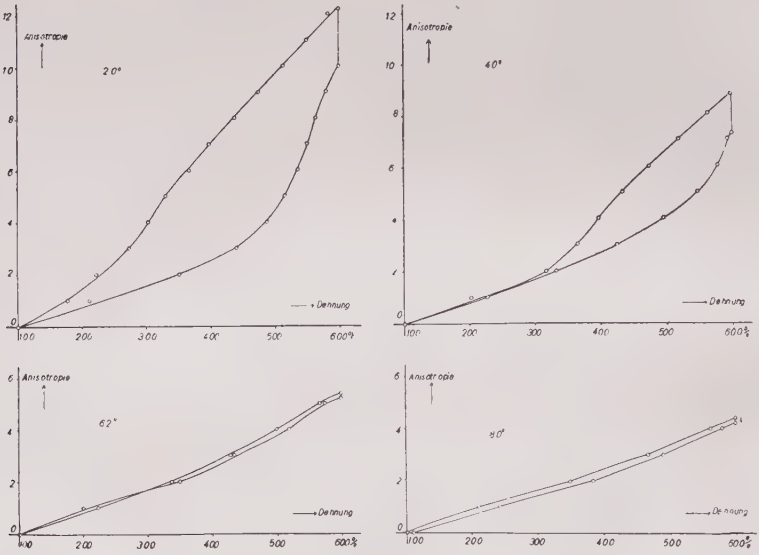
Aus den Unternehmungen am Naturkautschuk unter allseitigem Druck und den gefundenen thermischen Daten ist klar zu erkennen, daß der Druck beim Auftreten einer kristallinen Phase im Kautschuk innerhalb eines bestimmten Temperaturbereiches eine wesentliche Rolle spielt.

III. Festlegung der Schmelz- und der Gleichgewichtskurven in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.

Für die weiteren Versuche, die zur Festlegung der Schmelz- und der Gleichgewichtskurven führen sollen, wird wieder zu einem besser zu handhabenden Meßsystem übergegangen. Die Versuche werden nun wieder am gedehnten

Gummiband ausgeführt, ein System, das besonders durch die experimentellen Arbeiten von Wittstadt (2, 6) zugänglicher geworden ist.

Im Anschluß an diese Arbeiten wurde für den Versuchskautschuk zuerst noch einmal die Doppelbrechung in Abhängigkeit vom Dehnungsbetrage aufgenommen. Es ergeben sich, wenn zwischen Dehnung und Entspannung zur ersten Annäherung einer Gleichgewichtseinstellung 20 Min. gewartet wird, die bekannten Hysteresiskurven. Die Abhängigkeit der

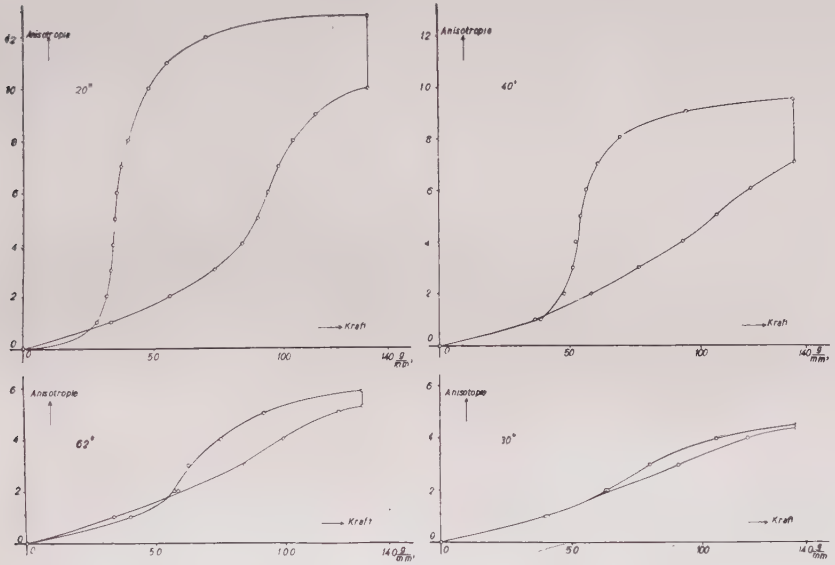


Figur 7.
Abszisse: Dehnungsbetrag in %
Ordinate: Anisotropiewert.

Größe der Hysteresisfläche und der Doppelbrechung von der Temperatur zeigen die Kurven in Figur 7., die die Ergebnisse der Messungen bei 20°, 40°, 62°, und 80° wiedergeben.

In Analogie zu den Ergebnissen des ersten Teiles der vorliegenden Arbeit wurde weiterhin die auftretende Doppelbrechung nicht in Abhängigkeit von der Dehnung, sondern in Abhängigkeit von der Spannung, die ein Maß für die im Kautschuk herrschenden Druckwerte angibt, gemessen. Zwischen Dehnung und Entspannung wurde wieder zur annähernden Einstellung des Gleichgewichtes 20 Min. lang gewartet. Die aus diesen Messungen erhaltenen Kurven ähneln in ihrer Form

und Hysteresisfläche den Dehnungs-Doppelbrechungskurven. Im gleichen Maß wie bei diesen zeigt sich auch ihre Temperaturabhängigkeit für die gleichen Temperaturen. Während jedoch der Wert der Doppelbrechung bei 80° bei konstanter Dehnung infolge von Fließerscheinungen abnimmt, steigt der Doppelbrechungswert für die gleiche Kurve bei konstantem Spannungsbetrag noch wenig an, da ja die durch Fließerscheinungen sinkende Spannung durch Nachdehnen kompensiert wird.[3])



Figur 8.
Abszisse: Spannung (Kraft) in g/mm²
Ordinate: Anisotropiewert.

In Figur 8 sind die Spannungs-Doppelbrechungskurven wiedergegeben.

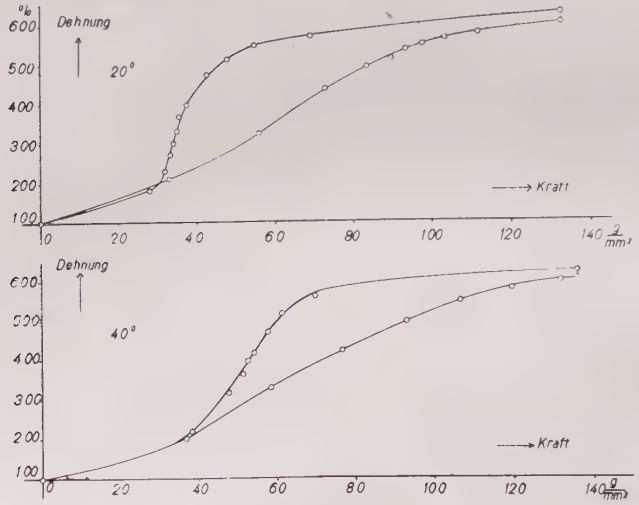
Die aus beiden Messungen sich ergebende Dehnungs-Spannungs-Kurve begrenzt ebenfalls eine Hysteresisfläche, deren Lage und Größe die gleiche Temperaturabhängigkeit zeigt. Figur 9 zeigt diese Kurven für 20° und 40°.

Aus der Diskussion dieser Kurvenscharen erkennt man folgendes:

1. Druck, Dehnungsbetrag und Menge kristallisierter Substanz (gegeben im Maß der Doppelbrechung) sind untereinander ab-

[3]) vergl. die nachfolgenden Ausführungen.

hängig. Zur Konstanthaltung der Spannung muß infolge fortschreitender Kristallisation der Dehnungsbetrag verändert werden; bleibt der Dehnungsbetrag konstant, so verändert sich die Spannung. Man erhält also keine Absolutwerte der Doppelbrechung, sondern diese sind immer relativ, bezogen einmal auf den Dehnungsbetrag und zum anderen auf die Spannung. Es ist leider experimentell unmöglich beides Dehnung und Spannungsbetrag variabel zu lassen. Es ist also notwendig die Messungen einmal auf konstante Spannung zu beziehen und



Figur 9.
Abszisse: Spannung in g/mm²
Ordinate: Dehnung in %.

das andere Mal auf konstanten Dehnungsbetrag, um so aus beiden Messungen auf den eigentlichen Wert schließen zu können. Der Druck ist nach den Erkenntnissen des ersten Teiles der Arbeit von grundlegendem Einfluß auf eine Kristallisation im Kautschuk und die Dehnung ist infolge ihres Charakters, die Moleküle längs einer bevorzugten Richtung zu ordnen, ebenfalls von Einfluß darauf. In dieser Arbeit soll unter Berücksichtigung dieser Tatsachen in Anlehnung an die Ausführungen des ersten Teiles bei konstanter Spannung gemessen werden.

2. Die Hysteresisflächen, die die Kurven einschließen, ergeben deutlich, daß sich in der kurzen Zeit des Dehnungs- und Ent-

spannungsvorganges (10—12 Min.) ein Gleichgewicht zwischen kristalliner Phase und Schmelze nicht einzustellen vermag. Die Zeit, die die Einstellung benötigt, liegt beträchtlich höher. Diese Zeitfaktoren spielen hauptsächlich bei niedrigeren Temperaturen eine Rolle, denn wie die bei 80° aufgenommenen Kurven ergeben, erfolgt von dieser Temperatur an die Einstellung sehr schnell, die Hysteresisflächen verschwinden schließlich vollständig.

Aus den Versuchen des ersten Teiles dieser Arbeit ist es bekannt, welche Rolle bei diesen Untersuchungen Zeitfaktoren spielen. Deshalb ging die Annahme dahin, daß es wohl möglich wäre, wahre Gleichgewichtskurven für jede Temperatur zu erhalten, wenn man nur bei jedem Spannungswert solange wartet, bis sich das Gleichgewicht völlig eingestellt hat.

Die sich daraus ergebenden Untersuchungen wurden im Zusammenhang mit der Frage nach dem Temperaturbereich, in dem Druckabhängigkeit des Gleichgewichtes herrscht, vorgenommen.

Für diese Versuche wurde ein vulkanisierter Kautschukstreifen, dessen Dicke und Querschnitt man kannte, auf einen bestimmten Spannungs- bzw. Druckwert gedehnt. Die Temperatur wurde dabei konstant auf 20° gehalten. Unter dauernder Konstanthaltung von Spannung und Temperatur wurde solange gewartet, bis die Doppelbrechung einen wenigstens für einige Stunden nicht mehr meßbar veränderlichen Wert angenommen, bis sich also ein Gleichgewicht zwischen Kristallen und Schmelze wenigstens annähernd eingestellt hatte. Infolge fortschreitender Kristallisation war während der Einstellzeit zu erkennen, daß die Spannung im ungefähr gleichen Verhältnis absank. Diese Tatsache ist bei der Temperatur von 20° einzig und allein auf die Vermehrung der kristallinen Phase und nicht auf undefinierbare Fließerscheinungen (vergl. S. 32) zurückzuführen, wie es bei höheren Temperaturen der Fall ist. Auf den Begriff der Fließerscheinungen wird am Ende der Arbeit noch einzugehen sein. Durch Veränderung des Dehnungsbetrages wurde beim Nachlassen der Spannung der Streifen immer wieder in seinen ursprünglichen Spannungszustand gebracht. Innerhalb einer Zeit von 70 bis 100 Stunden, je nach den Spannungsbeträgen verschieden[4]), hatte der Gang der Doppelbrechung einen Wert erreicht, der sich im Verlaufe von einigen Stunden, also in der Zeit, während der die Messung vorgenommen

[4]) bei niedrigen Spannungsbeträgen schneller.

wurde, nicht mehr veränderte. (Noch zu besprechende Versuche werden zeigen, daß auch dieser Wert bei weitem noch nicht mit dem endgültigen Gleichgewichtswert übereinstimmt, da die Einstellung Wochen und Monate dauert.)

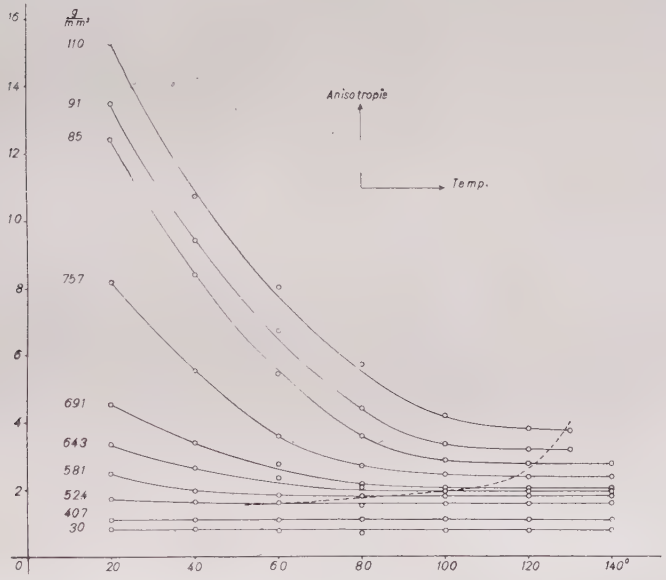
Nachdem dieser Wert der Doppelbrechung für die Temperatur von 20° festgelegt worden war, wurde jetzt die Temperatur stufenweise auf 40°, 60°, 80°, 100°, 120°, 130° und, wenn das Kautschukband nicht vorher zerriß, auf 140° erhöht. Auch bei diesen Temperaturen wurde wieder bis zur Einstellung des „Gleichgewichtes" im obigen Sinne gewartet, ehe die Ablesung erfolgte. Bei mittleren Temperaturen war diese Einstellung innerhalb von 1 bis 3 Stunden beendet, bei den höheren Temperaturen geschah es fast momentan.

Der Wert der Doppelbrechung für jede Temperatur wurde in das Diagramm Doppelbrechung-Temperatur eingetragen. Auf diese Weise erhielt man für jeden Spannungswert die zugehörige Schmelzkurve. Wenn es auch nach dem oben gesagten völlig klar liegt, daß bei diesen Messungen noch nicht der eigentliche Gleichgewichtszustand erreicht ist, so möchte ich doch jetzt und bei den folgenden Betrachtungen schon von einem Gleichgewichtszustand sprechen, da nach Untersuchungen Form und Gang der Kurven unverändert bleiben. Eine Änderung erfährt lediglich der absolute Betrag der Doppelbrechung.

Die aus diesen beschriebenen Messungen erhaltenen Schmelzkurven (Figur 10) zeigen deutlich die Abhänggikeit des Gleichgewichtszustandes zwischen kristalliner Substanz und Schmelze einmal vom Druck, der als Parameter im Diagramm angegeben ist, und zum anderen von der Temperatur.

Bei den gemessenen Temperaturen ist eine Temperaturabhängigkeit der Doppelbrechung unterhalb einer Spannung von 45 g/mm² nicht mehr festzustellen. Die Schmelzkurven verlaufen im gesamten gemessenen Temperaturbereich geradlinig. Bei höheren Spannungswerten verschiebt sich der Beginn des Geradlinigwerden der Schmelzkurven, der Bereich, in dem nur Schmelze vorhanden ist, zu höheren Temperaturen. Bei einer Spannung von 110 g/mm² wird dieser Punkt erst bei Temperaturen von etwa 130° erreicht. Die im Diagramm gestrichelt eingezeichnete Kurve zeigt den Gang dieses Verschwindens jeglicher Temperaturabhängigkeit der Doppelbrechung und damit der Kristallisation. Diese Kurve gibt die wahre Schmelzkurve des Kautschuks wieder, sie ist vergleichbar mit der von G. v. Susich angegebenen

Schmelzkurve[5]) (12). Unterhalb dieser Kurve ist eine Kristallisation nicht mehr möglich, wir befinden uns hier im Bereich der Schmelze. Oberhalb dieser Kurve ist eine kristalline Phase beständig. Die Schmelzpunkte steigen mit steigendem Druck und zwar verläuft der Schmelzpunkt der beständigsten kristallinen Komponente mit steigendem Druck auf dieser wahren Schmelzkurve.



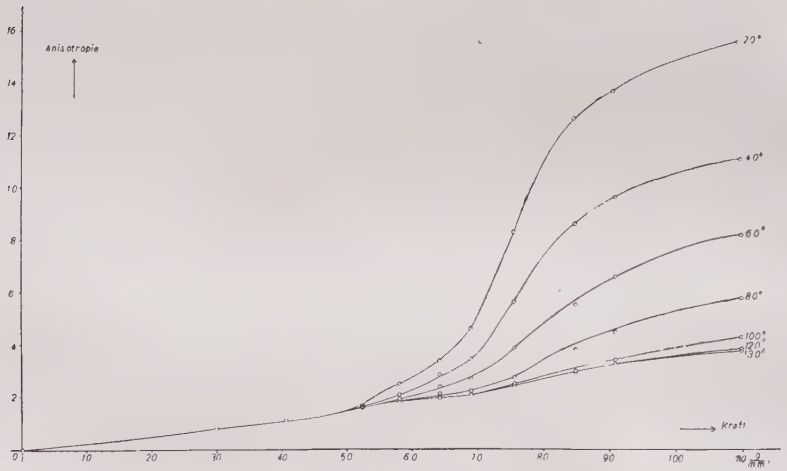
Figur 10.
Abszisse: Temperatur ° C.
Ordinate: Anisotropiewert.
als Parameter aufgetragen: Spannung in g/mm².

Der Verlauf der Schmelzkurven für die verschiedenen Druckwerte zeigt deutlich, daß die kristalline Substanz im Kautschuk durchaus nicht einheitlich ist. Man erkennt auch hier wieder, wie bereits im ersten Teil der Arbeit erwähnt worden ist, das Vorliegen einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen, denn jeder Punkt der Schmelzkurve gibt den Schmelzpunkt einer bestimmten Kristallart an. Da die Kurven stetig verlaufen, ist nicht anzunehmen, daß bestimmte Komponenten mengenmäßig bevorzugt sind. Diese Tatsache steht in guter Übereinstimmung zu den im Anfang beschriebenen Erhitzungskurven.

[5]) Diese wurde röntgenographsich am Naturkautschuk gewonnen.

Werden die aus diesen Schmelzkurven, die im Gleichgewichtszustand aufgenommen worden sind, erhaltenen Daten in ein Diagramm übertragen, das die Doppelbrechungswerte in Abhängigkeit von der Spannung zeigt, so erhält man die zu jeder Temperatur zugehörige Gleichgewichtskurve für Kristall und Schmelze.

Figur 11 zeigt die Gleichgewichtskurven für die Temperaturen 20°, 40°, 60°, 80°, 100°, 120° und 130°. Entlang dieser Kurve bewegt sich mit steigender Spannung das Gleichgewicht



Figur 11.
Abszisse: Spannung in g/mm²
Ordinate: Anisotropiewert.
als Parameter ist aufgetragen: Temperatur in ° C.

zwischen kristalliner Phase und Schmelze, ausgedrückt im Maß für die kristalline Phase. Die Hysteresisflächen sind vollständig verschwunden, die Kurven zeigen jedoch in ihrer Form und ihrem Aussehen Ähnlichkeit mit den Dehnungs- und Entspannungskurven, die in Figur 8 dargestellt sind. Betrachtet man die zu jeder Doppelbrechung gehörigen Spannungswerte, so wird man leicht erkennen, daß, wie es vorauszusehen war, die Gleichgewichtskurve im Felde der Hysteresisfläche verläuft.

Analog der Tatsache, daß unterhalb von einer Spannung von 45 g/mm² keine Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes mehr besteht, haben die Gleichgewichtskurven für jede

Temperatur zwischen 0 und 45 g/mm² Spannung die gleichen Werte. Von diesem Punkt an beginnt die Temperaturabhängigkeit und die Doppelbrechungswerte bzw. die Menge kristalliner Substanz steigt mit fallender Temperatur. Dieser Spannungswert 45 g/mm² liegt etwas tiefer als der Wert bei dem im Gleichgewichtszustand das Auftreten ganz schwacher Interferenzen im Röntgenlicht wahrnehmbar ist. Diese Tatsache würde dafür sprechen, daß die Messung im polarisierten Licht empfindlicher ist, als die Untersuchung im Röntgenlicht. Das Erscheinen der ersten Interferenzen im Röntgenlicht ist bei Spannungswerten von 53 g/mm² gefunden worden; die dazu gehörigen Dehnungsbeträge liegen etwa bei 250% bzw. 320%. Die Gleichgewichtskurven durchlaufen mit steigender Spannung einen Wendepunkt bei 77 g/mm² und streben dann asymptotisch einem Endwert zu. Inwieweit das bei Spannungswerten zwischen 50 und 70 g/mm² liegende sehr flache Maximum und Minimum der Kurve reell ist, und worauf es zurückzuführen ist, läßt sich aus diesen Kurven nicht erkennen. Auf diese Erscheinung wird bei der Erklärung einer anderen Kurve zurückzukommen sein.

Die Kurven zeigen deutlich, daß die Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen Kristall und Schmelze zu Gunsten der kristallinen Phase nicht gleichmäßig mit steigendem Druck vor sich geht. Während zur Erzwingung der ersten Kristallisation ein Spannungsbetrag von ungefähr 50 g/mm² nötig ist, kristallisiert die Hauptmenge der kristallisationsfähigen Phase zwischen 50 und 80 g/mm². Um die Menge der kristallinen Substanz noch weiter zu erhöhen, sind von diesem Punkte an wesentlich größere Spannungen nötig, die sich dauernd steigern. Schließlich wird ein Endwert erreicht, an dem sich die Doppelbrechung und damit die Menge kristalliner Substanz, nicht mehr ändert. Völlig analoge Tatsachen ergeben sich aus den Spannungs-Dehnungs-Diagrammen.

Meyer und Mark (14) erklären den S-förmigen Verlauf der isothermen Spannungs-Dehnungs-Kurven damit, daß am Anfang van der Waal'sche Kräfte der Moleküle zu überwinden sind, wozu erhebliche Spannungen erforderlich werden, daß dann ohne erhebliche Spannungserhöhung die Moleküle in ein Gitter einspringen. Zum Schluß sollen nach Valkó die gebildeten Kristallite als verfestigender Füllstoff wirken und deshalb wieder höhere Spannungen nötig sein. Diese Erklärungen stimmen mit unseren Anschauungen überein. Wir können jedoch jetzt die Deutung etwas präziser fassen. Die am Anfang

benötigte große Kraft dient dazu, die nach Anschauungen von W. Kuhn (16) vorhandenen verknäuelten Moleküle in einer Richtung auseinander zu zerren. Liegen diese Moleküle danach einander parallel, so ist nur geringe Kraft notwendig, um sie zum Einspringen in ein Gitter zu veranlassen. Ist am Ende der Dehnung die Hauptmenge der Schmelze kristallisiert, so nimmt, wie noch anzuführen sein wird, die Elastizität stark ab, da nicht mehr genügend kristallisierfähige Schmelze vorhanden ist, die dem von Kuhn aufgezeigtem Mechanismus zugänglich ist. Schließlich wird der Kautschuk nach extremer Dehnung unelastisch wie ein starrer Körper und reißt bei Anwendung großer Kräfte.

Sehr aufschlußreiche und interessante Ergebnisse erbrachten folgende Versuche:

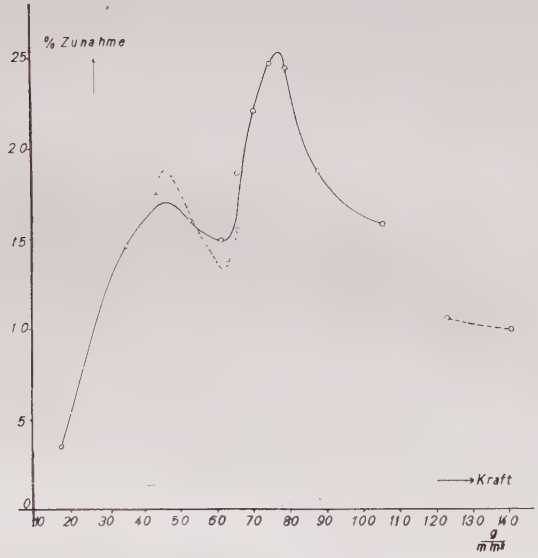
Bänder des gleichen vulkanisierten Materials von gleichem Querschnitt und gleicher Länge wurden bei Zimmertemperatur (20—23°) aufgehängt und mit verschiedenen Gewichten belastet. Zu bestimmten Zeiten wurde fotographisch die Verlängerung der Bänder registriert. Die Aufnahmen wurden anfangs in Abständen von Minuten, später in Abständen von Stunden gemacht, die letzte nach einer Spannungsdauer von 50 Stunden.[6]) Die Filme ergaben eindeutig, daß die Länge des Gummibandes dauernd zunahm, eine Erscheinung die schon während der Einstellung des Gleichgewichtes bei den Doppelbrechungsmessungen beobachtet wurde.

Zeichnet man nun die in Prozenten vom Anfangswert errechnete Zunahme der Dehnung nach 50 Stunden Versuchsdauer in Abhängigkeit vom jeweiligen Spannungswert auf, so erhält man die Kurven, die in Figur 12 gezeigt sind. Die gestrichelt gezeichnete Kurve gibt eine zweite Reihe der Meßwerte an. Man erkennt aus dem Gang der Kurve, daß sie die Differentialkurve zu den erörterten Gleichgewichtskurven (Fig. 11) darstellt. Für gleiche Spannungen ist die Längenzunahme der Bänder gleich dem Differentialquotienten von der Menge kristalliner Substanz. Das Maximum dieser Differentialkurve liegt zwischen 75 und 80 g/mm² und deckt sich fast quantitativ mit dem Wendepunkt der Gleichgewichtskurve. Aus der Differentialkurve ist auch zu erkennen, daß der Gang der Gleichgewichskurven zwischen 50 und 70 g/mm² reell zu

[6]) Nach Abschluß dieser Arbeit wurde uns eine Veröffentlichung von Milton-L. Braun (Physics 7. 421. 36.) bekannt, in der die fortgesetzte Längenzunahme erörtert worden ist.

sein scheint, denn die Differentialkurve besitzt an der gleichen Stelle ein zweites Maximum und Minimum, die beliebig oft reproduzierbar sind. Die Form und Lage sowie der Gang der Kurve war bei allen Messungen der gleiche, wenn auch eine quantitative Übereinstimmung der Absolutwerte nicht zu erzielen war.

Die Kautschukbänder wurden nach Abschluß dieser Versuche weiterhin unter den gleichen Bedingungen aufbewahrt



Figur 12.
Abszisse: Spannung in g/mm²
Ordinate: Zunahme in %.

und nach sieben Wochen optisch untersucht. Sie wurden dazu, ohne daß sie ihre Dehnung und Spannung verloren, mittels einer Spannvorrichtung abgenommen und unter das Polarisationsmikroskop gebracht. Durch die Anwendung von Licht verschiedener Wellenlängen (s. experimenteller Teil) war es möglich den Wert ihrer Doppelbrechung zu messen. Die zu den einzelnen Spannungen bzw. angehängten Gewichten gehörigen Doppelbrechungswerte sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Nr.	Spannung g/mm²	$(n_1 - n_2) \cdot 10^3$
1	43,9	1,32
2	48,3	1,82
3	52,6	2,03[7])
4	55,3	2,80
5	57,9	3,42
6	60,6	8,30
7	63,2	15,67
8	65,8	26,10
9	122,8	53,00
10	140,4	53,00

Die aus diesen Werten erhaltene Kurve verläuft ähnlich der in Figur 11 gezeigten Gleichgewichtskurve, wenn auch ihre Absolutwerte infolge der fortgeschrittenen Gleichgewichtseinstellung beträchtlich höher liegen. Im Bereich von 50 g/mm² Spannung beginnt auch bei diesen Werten ein starkes Ansteigen der Kurve und bei Spannungen von 122,8 und 140,4 g/mm² ist der Wert der Doppelbrechung der gleiche. Der absolute Betrag der Doppelbrechung war bei diesen letzten beiden Werten nicht mehr exakt zu bestimmen, da die Interferenzen im Babinet völlig verwaschen und kaum noch zu erkennen waren. Die Tatsache, daß beide Messungen gleiche Doppelbrechungswerte ergaben, war jedoch deutlich wahrzunehmen.

Wenn für zwei verschiedene Spannungswerte die gleiche Doppelbrechung gefunden wird, so ist festzustellen, daß in diesem Bereich die kristalline Phase mengenmäßig nicht mehr zunimmt. Bei 122 g/mm² ist demnach für den untersuchten Kautschuk nach einer Einstellzeit von etwa sieben Wochen der Endwert der möglichen Menge kristalliner Substanz erreicht.

Im Anschluß an diese Doppelbrechungsmessungen wurden von den einzelnen Proben Röntgenaufnahmen gemacht. Die ersten beiden Präparate ergaben nur den breiten Halo der amorphen Substanz. Erst die Aufnahme der dritten Probe läßt die ersten äußerst schwachen Äquatorinterferenzen erkennen, die mit steigender Spannung bei den folgenden Proben an Intensität und Schärfe zunehmen. Bei der 5. Probe beginnt auch das Auftreten von Interferenzen an den anderen Häufigkeitsstellen und Schichtlinien. Zwischen der 5. und 6. Probe besteht ein beträchtlicher Sprung. Während bis zur 5. Probe das Auftreten und die Zunahme der Intensität der Interferenzen

[7]) Auftreten der ersten Röntgeninterferenzen.

kontinuierlich verläuft, so daß bei der 5. Aufnahme noch verhältnismäßig schwache Punktinterferenzen erst zu erkennen sind, ist in der Aufnahme der 6. Probe das Diagramm plötzlich scharf und klar ausgebildet. Diese Tatsache entspricht dem plötzlichen starken Ansteigen der Doppelbrechungswerte. Die Aufnahmen der 9. und 10. Probe, bei der die Doppelbrechungswerte gleich groß waren, zeigen in der Intensität und Schärfe der Interferenzen keinen Unterschied mehr, doch ist auch bei diesen Aufnahmen der Halo noch nicht völlig verschwunden.

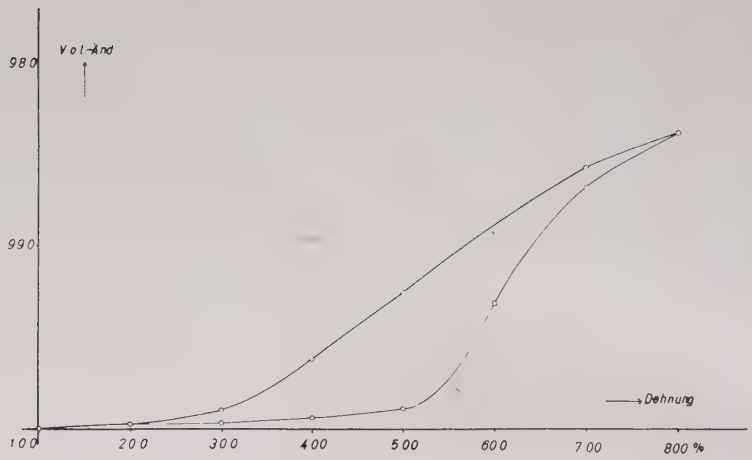
Bei diesen Aufnahmen war die Feststellung interessant, daß neben Halo und Faserdiagramm noch schwache Debye-Scherrer-Ringe auftraten, die, da eine Streuung an den Metallteilen der Kammer unmöglich war, aus dem Präparat selbst stammen mußten. Die Annahme, daß es sich hierbei um zusammenkristallisiertes Füllmaterial handelt, wurde durch eine Probeaufnahme von Zinkoxyd in der gleichen Kammer bestätigt. Die Interferenzen konnten zur Deckung gebracht werden. Die Sammelkristallisation des Füllmaterials war bedingt worden, durch die lange Zeit in der das Band in gedehntem Zustand war, denn eine Probe sofort nach der Dehnung aufgenommen zeigte diese Interferenzen nicht.

IV. Besprechung einer Arbeit von Holt—McPherson.

Bei Abschluß dieser Arbeit wurde uns eine Reihe von Ergebnissen bekannt, die Holt—McPherson (4) bei exakten Messungen der Dichteänderung am gedehnten Kautschuk erhalten hatten. Beim Vergleich ihrer auf völlig anderem Wege gefundenen Ergebnisse mit den in dieser Arbeit besprochenen ergibt sich völlige Analogie und es ist deshalb interessant, auf sie etwas näher einzugehen.

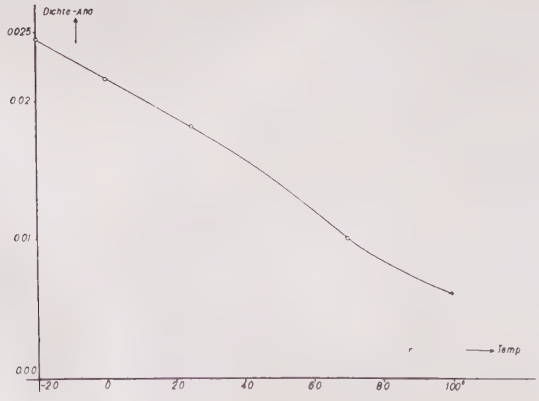
Die Verfasser erhielten aus ihren Messungen ähnliche Hysteresiskurven für die Volumenänderung mit dem Dehnungsbetrag, wie sie von uns für den Doppelbrechungswert beschrieben worden sind. Eine aus ihren Meßreihen zum Vergleich mit unseren Ergebnissen umgezeichnete Kurve für die Abhängigkeit der Volumenänderung mit der Dehnung ist in Figur 13 wiedergegeben.

Die sinngemäße Übereinstimmung der Hysteresisfläche mit den in Figur 7 gezeigten Kurven ist deutlich zu erkennen. Völlig analog mit unseren Ergebnissen finden die Verfasser auch



Figur 13.

die Zeitabhängigkeit einer Gleichgewichtseinstellung. Sie können auch nach Wochen noch keinen endgültigen Wert für die einem bestimmten Dehnungsbetrag zugehörige Dichte angeben. Die von ihnen gefundene Temperaturabhängigkeit der Volumenänderung läuft in der gleichen Richtung wie sie in dieser Arbeit für die Doppelbrechung angegeben ist. Eine aus ihren Werten umgezeichnete Schmelzkurve (Figur 14) zeigt eine fast lineare Temperaturabhängigkeit bis 100°. Leider ist diese Kurve nicht quantitativ mit unseren Schmelzkurven zu vergleichen, da sie auf konstanten Dehnungsbetrag bezogen ist und bei höheren Temperaturen Fließerscheinungen nicht berück-



Figur 14.

sichtigt sind (vgl. die folgenden Ausführungen über die Fließerscheinungen). Interessant sind noch die Angaben der Verfasser über die Änderung der Poissonschen Konstanten beim Kautschuk mit dem Dehnungsbetrag. An der gleichen Stelle, an der bei ihren Messungen die Steigung der Volumen-Dehnungs-Kurve dV/dL den höchsten Wert erreicht, liegt bei den von uns gefundenen Gleichgewichtskurven der Wendepunkt. Es würde vorteilhaft sein, wenn diese Messungen auch einmal bei konstanter Spannung vorgenommen würden. Die erwähnten Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit der Theorie der Druckabhängigkeit des Gleichgewichtes zwischen Kristall und Schmelze im Kautschuk und lassen sich mit dieser Anschauung völlig erklären.

V. Besprechung der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind nun folgende:
1. Es steht eindeutig fest, daß der Druck als ein wesentliches Prinzip für die Erzwingung einer Kristallisation im Kautschuk anzusehen ist. Tritt durch den Dehnungsvorgang eine Richtungsbevorzugung dazu, so werden die Dinge komplizierter und sind noch zu untersuchen. Wahrscheinlich ist, daß die Moleküle längs ihrer Faserachse ausgerichtet werden und dadurch eher in ein Gitter einspringen können, wodurch eine Verminderung der Einstellzeit möglich ist.
2. Es stellt sich nach genügend langer Wartezeit ein Gleichgewichtszustand zwischen kristalliner Phase und Schmelze ein. Dieses Gleichgewicht ist in bestimmten Temperaturbereichen stark abhängig vom Druck und der Temperatur.
3. Die obere Grenze dieses Temperaturbereiches liegt für vulkanisiertes Material bei etwa 140°. Eine untere Grenze ist bisher noch nicht erfaßt worden, sie liegt jedoch nach vorliegenden orientierenden Versuchen unterhalb von 0°. Beim unvulkanisierten Kautschuk ist der Temperaturbereich wesentlich kleiner. Die untere Grenze wurde mit +8° in dieser Arbeit gefunden. Die obere Grenze ist noch nicht exakt erfaßt worden, doch lassen bisherige Ergebnisse auf +40° bis +50° schließen.
4. Die vorliegende Arbeit ergibt weitere Stützen für die Annahme einer lückenlosen Reihe sämtlicher Polymerisationsstufen im Kautschuk, aus der bei erzwungener Kristallisation eine lückenlose Reihe von Mischkristallen resultiert.

Ist man nun an Hand dieser Ergebnisse in der Lage über das Wesen der Elastizität beim Kautschuk Aussagen zu machen?

Von W. Kuhn (15) sind Berechnungen angestellt worden für Dehnungsbeträge, bei denen noch keine gittermäßige Ordnung der Moleküle, also noch kein Röntgendiagramm auftritt. Er nimmt an, daß sich beim Dehnen der Abstand des Anfangs- und Endpunktes des verknäuelten Fadenmoleküls in der Dehnungsrichtung vergrößert. Das Molekül wird gewissermaßen auf Kosten seiner Querausdehnung in die Länge gezogen. Es befindet sich dann in einer Zwangslage, aus der es beim Nachlassen des Zuges in seine Ursprungslage zurückschnellt. Diese Vorstellung ist durchaus einleuchtend. Es fragt sich nun, was gechieht bei höheren Dehnungsbeträgen, sobald eine gittermäßige Bindung der einzelnen Moleküle eintritt.

Von Wittstadt (2,6) ist zuerst angegeben worden, daß mit fortschreitender Dehnung bei einem bestimmten Betrage die bis dahin fast linear verlaufende Doppelbrechungskurve stärker ansteigt. Dieses Ansteigen ist in der vorliegenden Arbeit mit Beginn der Temperaturabhängigkeit ebenfalls gefunden worden. Von diesem Bereich an, der nach dieser Arbeit bei Spannungsbeträgen von 50 g/mm² bzw. 280 bis 300% Dehnung liegt — das Röntgendiagramm tritt erst bei etwas höher liegenden Spannungen und Dehnungen auf — beginnt sich den Kuhnschen Erklärungen der Kristallisationseffekt zu überlagern. Ein mit steigenden Spannungsbeträgen wachsender Anteil der Moleküle geht durch festgefügten gittermäßigen Bau für die Kuhnschen Annahmen verloren. Es ist jedoch nicht festgestellt worden, daß dadurch die Elastizität eine Einbuße erleidet. Der Mechanismus ist demnach folgender: Bei beginnender Dehnung werden nach Kuhn die Moleküle in eine Zwangslage versetzt, von einem bestimmten Dehnungsbetrage an springen sie in ein Gitter ein und bilden nun mit der Schmelze ein Gleichgewicht, das vom Dehnungsgrade bzw. vom Druck stark abhängig ist. Es verlagert sich mit steigendem Druck auf die Seite der kristallinen Phase. Beim Entspannen oder Schrumpfen ist der Vorgang genau rückläufig. Mit sinkendem Druck steigt die Menge an Schmelze bis schließlich alles aufgeschmolzen ist. Von diesem Punkte an schrumpfen nun nach Kuhn die gezerrten Moleküle wieder in ihre ursprüngliche Lage zusammen. Für den Teil der Schmelze der im Gleichgewicht zur kristallinen Substanz steht bzw. für denjenigen, der nicht kristallisationsfähig ist, gelten die Kuhnschen An-

nahmen über den ganzen Dehnungsbereich. Damit ist der innere Zusammenhang beider Typen von Vorgängen hergestellt.

Erfahrungsgemäß gelangt man nach starker Dehnung eines Gummibandes an einen Punkt, bei dem eine wesentlich größere Kraft angewandt werden muß, um eine geringe Verlängerung des Bandes hervorzurufen, als es vorher der Fall war. Von diesem Punkte an, der in der Fachliteratur als der Nerv bezeichnet wird, hört jede Elastizität im Kautschuk auf. Bei weiterer Beanspruchung reißt das Band. An diesem Punkte hat die Gleichgewichtskurve ihren Endpunkt erreicht, das Gleichgewicht ist also in dem weitest möglichen Maße nach der Seite der Kristalle hin verschoben. Bei Nachlassen des Druckes bzw. der Spannung wird die Gleichgewichtsverschiebung wieder rückgängig und die Phase der Schmelze nimmt, wie schon angegeben, auf Kosten des kristallinen Anteils zu. Da erfahrungsgemäß die Elastizität ebenfalls wie dieses druckabhängige Gleichgewicht an einen bestimmten Temperaturbereich gebunden ist, ist mit diesen Anschauungen des druckabhängigen Gleichgewichtes zwischen Kristallen und Schmelze eine einfache Erklärung des Wesens der Elastizität zusammen mit den Kuhnschen Anschauungen über den gesamten Dehnungsbereich gegeben.[8])

Aus den Röntgenaufnahmen eines Gummibandes bei extremer Dehnung, also am Nerv, nach vollständiger Einstellung des Gleichgewichtes geht ohne weiteres hervor, daß auch in diesem Bereich noch ein Teil der Schmelze vorhanden ist. Neben dem klaren Faserdiagramm ist immer noch in zwar verminderter Intensität der verwaschene Halo zu erkennen. Diese Tatsache äußert sich makroskopisch am gedehnten Band selbst. Bei vollständiger Kristallisation wäre anzunehmen, daß das Band irgendwie spröde wird, oder sich sonst in seinen Eigenschaften ändert. Dies ist bis auf eine stärker werdende Trübung nicht der Fall. Die Kristallite müssen also durch die Schmelze untereinander verkittet sein, denn die Probe bleibt lederartig zäh.

Diese Tatsachen lassen ohne Zweifel auf das Vorhandensein eines Restes Schmelze, der nicht mehr zur Kristallisation

[8]) Nachdem diese Arbeit der Fakultät am 2. 4. 37. als Dissertation eingereicht worden war, erschien von E. Guth und H. Mark eine Abhandlung, die sich ebenfalls mit dem Wesen der Elastizität beim Kautschuk befaßt (Naturw. 23. 1937 753.). Die Verfasser gehen von thermodynamischen und molekularkinetischen Betrachtungen aus und kommen durch Vergleich mit den Gasgesetzen zu analogen Schlußfolgerungen und Anschauungen über die Elastizität des Kautschuks, wie sie in diesen Ausführungen auf rein experimenteller Grundlage beruhend dargelegt sind.

zu bringen ist, schließen. Eine Erklärung dieses Verhaltens ist vielleicht durch die Annahme der lückenlosen Reihe sämtlicher Polymerisationsstufen im Kautschuk zu suchen. Es finden sich wie Thiessen und Wittstadt (6) angegeben, bei dem Spannungswert, bei dem erste Kristallisation auftritt, zuerst Angehörige des höchsten Polymerisationsgrades zusammen, dann die des nächst niedrigeren usw. Es ist nun leicht möglich, daß von einem bestimmten Polymerisationsgrade an abwärts die einzelnen Moleküle sich nicht mehr zu einer gittermäßigen Ordnung zusammenfinden können. Der Grund für diese Tatsache kann gegeben sein einmal durch erhöhte Brownsche Bewegung der kürzeren Ketten, oder auch dadurch, daß in den einzelnen Polymerisationsstufen jetzt nicht mehr genügend Moleküle vorhanden sind, die außerdem noch durch die großen Raum beanspruchende kristalline Phase am Zusammentreffen mit ihresgleichen verhindert werden. Von Einfluß kann auch hier die Temperatur sein. Bei tieferer Temperatur ist vielleicht völlige Kristallisation möglich. Ist diese Hypothese zutreffend, so müßten demnach in der restlichen Schmelze die niedrigsten Polymerisationsstufen der Isoprenmoleküle vorhanden sein, eine Tatsache, die sich augenblicklich noch nicht experimentell belegen läßt.

Am Schluß dieser Ergebnisse möchte ich noch kurz auf Erfahrungen eingehen, die im Laufe dieser Arbeit gemacht worden sind und die bisher in die große Rubrik der unübersehbaren Fließerscheinungen eingereiht worden sind.

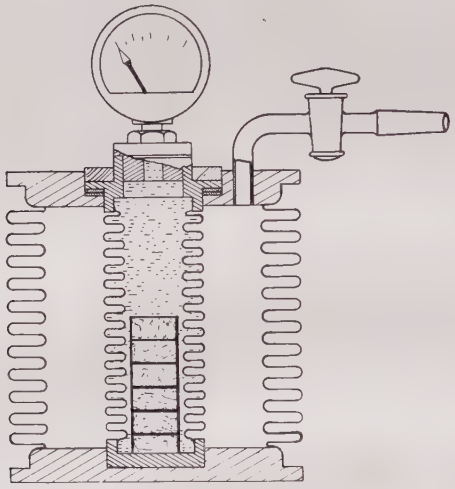
Wie schon anfangs angegeben, sind bisherige Messungen in der Hauptsache auf den Dehnungsbetrag bezogen worden, ohne daß auf Spannungskonstanz geachtet wurde. Es sind dabei auch an vulkanisiertem Gummi bei mittleren Temperaturen von 60° bis 80° Effekte gefunden worden, die nicht erklärbar waren und die auf ein Fließen im Kautschuk zurückzuführen sein sollten. Es war z. B. nicht möglich bei diesen Temperaturen einen Endwert der Doppelbrechung zu erhalten, die — und das ist die Hauptsache — nicht zu, sondern dauernd abnahm. Zwischen 60° und 80° waren diese Unregelmäßigkeiten besonders auffallend. Man erhielt hier Werte, die in keiner Weise einen kontinuierlichen Gang zeigten und die nicht reproduzierbar waren. Sobald jedoch die Spannung unter Veränderung des Dehnungsbetrages konstant gehalten wurde, waren diese Unregelmäßigkeiten verschwunden. Es ergab sich, daß die Spannung bei Temperaturkonstanz mit wachsender Kristallisation absank, der Dehnungsbetrag mußte entsprechend

vergrößert werden. Beim Aufschmelzen nahm die Spannung entsprechend zu, wodurch eine Verminderung der Dehnung notwendig war. Bei Spannungskonstanz war jetzt kein dauerndes Absinken der Doppelbrechung im Temperaturbereich von 60° bis 80° zu bemerken, im Gegenteil war ein Ansteigen wahrnehmbar. Dieses ist dadurch zu erklären, daß wie beschrieben das Gleichgewicht bei 20° nur annähernd erreicht worden war und daß die durch die Erwärmung zugeführte Energie die trägen Moleküle geneigter machte, mit ihresgleichen in ein Gitter einzuspringen. Die Einstellung eines Gleichgewichtes wird, wie schon erwähnt, durch Temperatursteigerung begünstigt. Entspannte man nach dem Erhitzen den Gummifaden, so ging er auf seine Anfangslänge zurück, behielt also keine auf tatsächliche Fließerscheinungen zurückzuführende bleibende Dehnung. Diese Erfahrung wurde etwas verschieden mit den Spannungsbeträgen bis zu Temperaturen von etwa 80° gemacht. Zwischen 80° und 100° traten zusätzlich echte Fließerscheinungen auf. Beim weiteren Aufschmelzen nahm jetzt die Spannung nicht mehr zu, sondern deutlich ab. Der Dehnungsbetrag mußte, und zwar mit steigender Temperatur, in immer kürzer werdenden Abständen vergrößert werden. Nach dem Entspnanen war eine wesentliche bleibende Dehnung zu erkennen. Aus diesen Ergebnissen ist deutlich zu erkennen, daß kristalline Substanz und Spannung von einander abhängig sind, eine Tatsache, die bei früheren Messungen Fließerscheinungen vortäuschte. Wahres Fließen, also ein Gleiten der Moleküle aneinander, tritt an vulkanisiertem Material bei den gemessenen Spannungen erst bei Temperaturen zwischen 80° und 100° auf und nimmt dann mit steigender Temperatur zu. Alle anderen Erscheinungen sind auf Zu- bzw. Abnahme der kristallinen Phase zurückzuführen.

VI. Experimentelle Angaben.

Für die Versuche unter allseitigem Druck, die im ersten Teil dieser Arbeit beschrieben worden sind, sind besondere Druckkammern entwickelt worden. Als Druckgefäß für den Gummi dient ein Federungskörper, der Drucke bis zu 48 Atm. aushält. Dieser ist durch je eine aufgelötete Messingplatte oben und unten verschlossen. Der obere Deckel besitzt Innengewinde, in das ein Manometer eingeschraubt werden kann. Dieser Behälter wird mit Wasser gefüllt, die Gummischeiben ein-

gelegt und das Manometer aufgeschraubt. Gummiringe zwischen den Verschraubungen gewährleisten eine vollständige Dichtung. Dieses Druckgefäß wird in einen zweiten Federungskörper gebracht, der nur geringem Druck (1 Atm.) stand zu halten braucht und der gleichfalls durch zwei Messingplatten oben und unten verschlossen ist. Der obere Deckel enthält eine Bohrung zum Einbringen des Druckgefäßes. Mittels einer Überwurfmutter bzw. durch vakuumdichtes Verlöten werden beide Körper an ihren oberen Deckeln miteinander verbunden. Der äußere Behälter besitzt eine Ausführung mit Hahn und



Figur 15.

Schliff. Wird er evakuiert, so hat er nur den Druck von 1 Atm. auszuhalten, während auf dem Innenzylinder der Druck des gesamten Querschnittes des Außenzylinders lastet. Stehen die Querschnitte der beiden Federungskörper ausgedrückt in cm^2 im Verhältnis 1 : 100, so sind dadurch im inneren Zylinder Drucke bis zu 100 Atm. theoretisch zu erzielen. Praktisch erhält man Drucke, die um einige Atm. niedriger liegen. Figur 15 zeigt die Druckkammer im Vertikalschnitt. Die beiden Federungskörper, ihre Verbindung miteinander, Manometer, die Ausführung mit Hahn und Schliff und die eingelegten Gummischeiben sind deutlich zu erkennen.

Die für diese Versuche nötigen Kautschukscheiben wurden durch Ausgießen und Eindunstenlassen von Latex auf Glasplatten hergestellt. Man erhielt so Kautschukfilme von 1 mm

Dicke, aus denen die Scheiben mit einem Durchmesser von 10 mm ausgestanzt wurden.

Die für diese Versuche notwendigen Temperaturen zwischen 0° und Zimmertemperatur sind in üblicher Weise nicht oder sehr schlecht zu erzielen und noch schlechter über Monate hinaus konstant zu halten. Es wird deshalb folgender Kunstgriff angewandt: Ein kontinuierlich laufender Kühlschrank (Elektrolux) liefert die Grundtemperatur von +4° bis +6°. In diesen werden die Druckkammern, die mit Heizwicklungen versehen sind und sich zur Wärmeisolation mit Zellstoffwatte eingepackt, in Pertinaxkästen befinden, gebracht. Die Kammern werden nun auf die gewünschten Temperaturen +8°, +10°, +12° und +15° geheizt. Als Temperaturregler dient für jede Kammer ein Vertex-Kontaktthermometer mit dem dazugehörigen Relais. Mit einiger Sorgfalt beim Abdichten der Kammern ist somit ein Apparatesystem gegeben, das Druck und Temperatur zwischen 0° und 20° wochen- und monatelang ohne besondere Wartung konstant hält. Die unbelasteten Proben befinden sich in den Pertinaxkästen neben den Druckkammern, in denen nach Einstellung die gleiche Temperatur wie in den Kammern herrscht. Zur Untersuchung der Proben werden die Kammern durch Einlassen von Luft entlastet, durch Abschrauben des Manometers geöffnet und die Präparate entnommen, danach sofort wieder geschlossen und evakuiert.

Die Erhitzungs- und Abkühlungskurven werden in einem Stahlzylinder mit genau eingeschliffenem Stempel an der hydraulischen Presse gewonnen. Der Stahlzylinder ist mit einer Heizwicklung versehen. Die Gummischeiben besitzen den gleichen Durchmesser wie die Bohrung im Zylinder und der Stempel. Die Gummischeiben befinden sich in der Mitte des Zylinders, da von unten ein zweiter Stempel eingeführt wird, dessen Kopf als geteilte Schraube ausgebildet ist, durch die, zwischen zwei Glimmerscheiben eingepreßt, das Thermoelement ausgeführt werden kann. Die Lötstelle befindet sich direkt in der Mitte der Gummischeiben. Bei der Messung der Erhitzungskurve im gedehnten Gummi wurde die Erhitzung in der noch zu beschreibenden Dehnkammer vorgenommen. Die Lötstelle des Thermoelementes befand sich wieder direkt im Kautschukband. Die Dehnung betrug 500%.

Die Aufstellung der Schmelz- und der Gleichgewichtskurven wurden im polarisierten Licht ausgeführt. Dazu war ein Versuchsmaterial nötig, das in dünnen, transparenten Filmen vorlag. Beim unvulkanisierten Kautschuk treten beim

Dehnen schon bei normaler Temperatur völlig unübersehbare Fließerscheinungen auf, die eine exakte Anisotropiemessung unmöglich machen. Aus diesem Grunde wurde für diese Untersuchungen wieder vulkanisiertes Material bevorzugt. Es zeigte sich, daß sich diejenigen Filme für die Messung am besten eigneten, die bei ihrer Herstellung möglichst wenig vorbeansprucht waren. Gewalztes Material zeigte bei Doppelbrechungsmessungen im Babinet-Kompensator in den höheren Ordnungen eine Verzerrung der durch die Gabel laufenden Interferenzen, so daß dadurch eine genaue Ablesung unmöglich gemacht wurde. Man wählte aus diesem Grunde getauchtes heißvulkanisiertes Material aus, das außer geringen Zusätzen von Zinkweiß und Beschleunigern aus reinem Kautschuk bestand und in Stärken von 0,08 bis 0,6 mm zur Verfügung stand. Bemerkte man während des Versuches, daß hin und wieder die Interferenzen doch verwaschen und unscharf erschienen, so wurde diese Meßreihe ausgeschaltet.

Für die Messung im polarisierten Licht stand als Lichtquelle eine Na-Dampflampe zur Verfügung, die monochromatisches Licht von der Wellenlänge 589 $m\mu$ lieferte. Die Messung der Doppelbrechung wurde im Babinet-Kompensator vorgenommen.

Die Beziehung zwischen Doppelbrechung und dem Wert der Anisotropie ist durch die Formel:

$$\lambda \cdot \gamma = d \cdot (n_1 - n_2)$$

gegeben, in der n_1 und n_2 die Hauptbrechungsindizes, d die Dicke des Präparates, λ die Wellenlänge des verwendeten Lichtes und γ den Gangunterschied in den beiden senkrecht aufeinander stehenden Schwingungsebenen, also die im Babinet abzulesende Ordnung der Doppelbrechung bedeutet. In den Kurven ist der Wert der Anisotropie $(n_1 - n_2) \cdot 10^3$ in der jeweiligen Abhängigkeit angegeben.

Als Anfangsdicke der Präparate wurde der Wert 1 mm zugrunde gelegt und auf diesen die Doppelbrechung jeweils umgerechnet.

Um bei Gleichgewichtsstellungen nach längerer Zeit feststellen zu können, wieviel Interferenzen im Laufe der Zeit durch die Gabel gelaufen sind, wie groß also der Wert der Doppelbrechung schließlich war, wurde als Hilfsmittel spektralreines Licht anderer Wellenlängen herangezogen. Für jede Wellenlänge des Lichtes hat der Abstand zweier Interferenzen im Babinet-Kompensator einen ganz bestimmten Wert. Soll die Ordnung der Doppelbrechung beim gedehnten Kautschuk fest-

gestellt werden, ohne daß man die während des Dehnungsvorganges durch die Gabel laufenden Interferenzen zählen kann, so kann man sich dieser Tatsache bedienen. Man nimmt für die einzelnen Wellenlängen Eichkurven auf, wie sie in Figur 16 dargestellt sind. Der Abstand zwischen zwei Interferenzen beträgt für

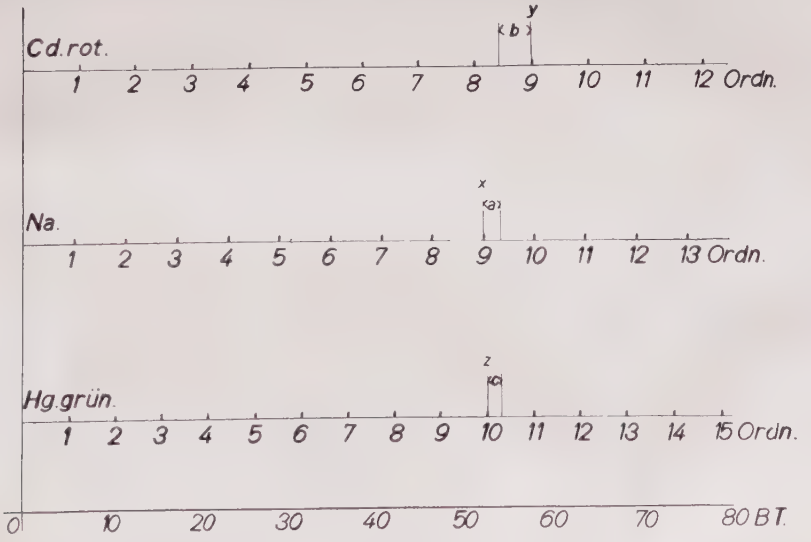
Na_{589}	5,78	Babinet-Teilstriche
Cd_{644}	6,37	„ „
Hg_{546}	5,33	„ „

Man trägt die Abstände für Hg-grün für etwa 20 Ordnungen in einer Geraden auf darüber die für Na-gelb und darüber wieder die für Cd-rot.

Bei der Festlegung der Eichkurven ist die starke Dispersion der Doppelbrechung, die der Kautschuk zeigt, in Betracht zu ziehen. Diese ist für jede Wellenlänge experimentell zu bestimmen. Erhält man jetzt bei der Untersuchung

für Na-gelb	x-Ordnungen	+	a	Teilstriche
für Cd-rot	y- „	—	b	„
für Hg-grün	z- „	+	c	„

so kann man auf den Eichkurven den Punkt heraussuchen, an dem die Werte für Na, Cd, Hg übereinander liegen, und findet so z. B. für Na den genauen Wert der Doppelbrechung.



Figur 16.
Eichkurven für Licht dreier Wellenlängen Hg 546 mμ Na 589μ und Cd 644 mμ. Aus $(x + a)_{Na}$, $(y - b)_{Cd}$, und $(z + c)_{Hg}$ erhält man für x_{Na} 9 Ordnungen.

Außer der Na-Lampe standen noch Cd- und Hg-Spektrallampen (Osram) zur Verfügung, die unter Benutzung der geeigneten Filter spektralreines Licht hoher Intensität lieferten. Für die Messungen wurde in der Hauptsache außer Na-589 mμ Cd-644mμ (rot) und Hg-546 mμ (grün) verwendet, da die Farben Cd - grün, Cd - blau und Hg - blau die Interferenzen im Kautschuk schlecht erkennen ließen und für eine Vermessung nicht in Frage kamen.

Die für die Untersuchungen benötigten Streifen von 2 mm Breite und 20 mm Länge werden aus dem vorliegenden Gummimaterial durch Ausstanzen gewonnen. Als Stanzmesser werden Rasierklingen verwendet, die zur Vermeidung von Verbiegungen im Abstand von 2 mm sauber geführt sind. Als Stanzunterlage dient gewalztes Bleiblech.

Mittels einer äußerst feinen Nadel werden im Abstand von 10 mm dünne Seiden- oder Garnfäden durch den Gummistreifen gezogen, deren abgeschnittene Enden im Gummi als Marken stecken blieben. Mit einer an der Dehnkammer angebrachten und noch zu beschreibenden Zeigervorrichtung läßt sich an den Marken während des Versuches der jeweilige effektive Dehnungsbetrag ablesen. Durch diese Einstiche wird der Faden nicht meßbar beeinträchtigt, so daß diese Maßnahme die Versuchsergebnisse in keiner Weise beeinflußt.

Die Dicke des Streifens wird mit einer Mikrometerschraube gemessen. Da die Fühlhebeleinstellung bei dem weichen Material zu grob ist, wird der Faden während der Messung leicht hin und her gezogen. In dem Augenblick, in dem eine eben erkennbare Dehnung erforderlich ist, um den Streifen zu bewegen, gibt der abgelesene Betrag die Dicke des Bandes an. Gleichmäßige Dicke über die ganze Versuchslänge des Streifens war für die Versuche Vorbedingung.

Beide Enden des Gummibandes werden zwischen zwei geriffelte Bleibacken je einer Klemmvorrichtung eingespannt, die durch eine Schraube fest aufeinander gepreßt werden. Wird das Stück des Streifens, das, eingepreßt zwischen die Bleibacken, gedehnt eingespannt, so ist ein Herausgleiten aus der Klemme beim Dehnen und Erhitzen unmöglich.

Die Dehnkammer besteht aus einem Aluminiumkasten, in dessen Seitenwänden sich eine Heizwicklung und ein Messingrohr für Kühlflüssigkeiten befinden. Boden und Deckel sind mit Ausfräsungen versehen, in die Glasfenster eingekittet werden können. Die eigentliche Dehnvorrichtung besteht aus einer Spindel, die zur einen Hälfte Rechts- und zur anderen Links-

gewinde besitzt. Auf dieser Spindel laufen Mutterlager, die die Klemmvorrichtungen tragen. Die Spindel wird durch einen Elektromotor über ein Getriebe in Rotation versetzt, so daß die Mutterlager je nach dem Drehsinn auseinander bzw. gegeneinander laufen. Eins der Mutterlager besitzt als Halterung für die Klemmvorrichtung einen kleinen in einem Schwalbenschwanz laufenden und um geringe Beträge (1 mm) verschieblichen Wagen. Dieser ist durch einen dünnen Zwirnfaden mit einem Wagen verbunden, der, belastet mit verschiedenen Gewichten, auf einer schiefen Ebene läuft. Die Räder dieses zweiten Wagens sind Kugellager, die ein möglichst reibungsloses Rollen gewährleisten. Die Neigung der Ebene ist genau ein- und festzustellen. Diese Vorrichtung dient zur Spannungsmessung. Ist die Spannung im Kautschuk kleiner als die Kraft, mit der der Wagen auf der schiefen Ebene zieht, so wird der Wagen auf dem Mutterlager etwas verschoben und zwar soweit, bis er einen Kontakt berührt und damit einen Stromkreis schließt. Eine Lampe leuchtet dabei augenblicklich auf. Steigt die Spannung im Kautschuk, so wird der Kontakt geöffnet und die Glühbirne erlischt. Auf diese Weise kann man genau die Spannung durch Variation des Winkels der schiefen Ebene und durch auf den Wagen gepackte Gewichte einstellen. Die Spannung K im Kautschuk ist gegeben durch die Formel:

$$K = G \cdot \sin \alpha$$

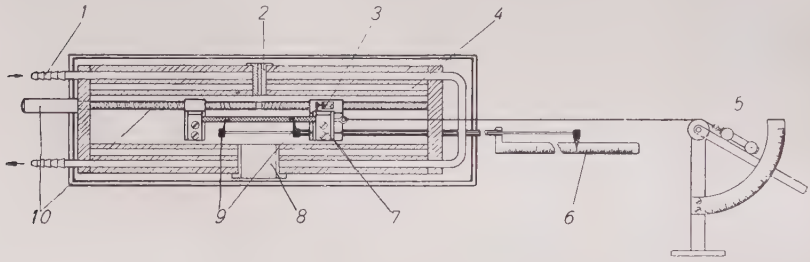
wobei G das Gewicht des Wagens einschließlich der aufgelegten Bleiplatten und α den Neigungswinkel der schiefen Ebene bedeutet. Die Spannung ist in den Messungen ausgedrückt und umgerechnet auf g/mm^2.

Zur Messung des effektiven Dehnungsbetrages sind in der Kammer zwei Zeiger angebracht, die gegeneinander verschieblich auf die Marken im Kautschukstreifen einzustellen sind. Sie sind durch eine Stirnwand der Kammer geführt und laufen außerhalb über eine Millimeterteilung. Man kann auf diese Weise nach Einstellung der Zeiger sofort den effektiven Dehnungsbetrag ablesen.

Die Kammer besitzt an den Längsseitenwänden Bohrungen, deren eine zum Einschieben einer Blende dient, und deren andere als Austrittsöffnung für am Präparat gebeugten Röntgenlichtes vorgesehen ist. Man kann also den eben im polarisierten Licht untersuchten Gummistreifen, ohne ihn aus der Kammer zu nehmen, bei gleicher Temperatur, gleicher Dehnung und Spannung im Röntgenlicht untersuchen, da die gesamte Kammer nur vor ein Röntgenrohr gebracht zu werden braucht.

Mit dieser Anordnung wird es möglich sein, gleichzeitig im polarisierten Licht zu untersuchen und Röntgenaufnahmen zu machen. Im Augenblick ist es zwar aus röntgentechnischen Gründen noch nicht möglich gewesen.

Die Kammer ist auf einem Tischchen aus stabilen Aluminiumblechen befestigt, dessen Platte die gleiche Ausfräsung wie Boden und Deckel der Kammer besitzt. Das Polarisationsmikroskop braucht nur so darunter geschoben zu werden, daß sich der zu untersuchende Kautschukfaden im Strahlengang des Lichtes befindet. Die Kammer ist zur Wärmeisolation mit einem Gehäuse aus Eternit umkleidet. In Figur 17 wird die Kammer in einer Prinzipzeichnung dargestellt.



Figur 17.

1. Ansatz des Kühlrohres, 2. Blende, 3. Kontrakt, 4. Raum für die Heizwicklung, 5. schiefe Ebene zur Spannungsmessung, 6. Millimeterteilung zur Dehnungsmessung, 7. Klemmvorrichtung auf dem Mutterlager, 8. Austrittsöffnung für gebeugtes Röntgenlicht, 9. Zeiger, eingestellt auf die Marken im Gummistreifen, 10. Spindel mit Rechts- und Linksgewinde.

Temperaturmessung und Regelung geschieht auf folgende Weise:

Gemessen wird die Temperatur mittels eines geeichten Thermoelementes und eines Millivoltmeters. Das Thermoelement besteht aus 0,1 mm starkem Eisen- und Konstantandraht, dessen Lötstelle sich direkt neben dem Gummi befindet. Die Thermoregelung wird nach dem von Lange und Voos (16) angegebenen Prinzip durchgeführt. Der Thermostrom eines Eisen-Konstantan-Thermoelementes (0,2 mm), das direkt, nur durch eine Glimmerscheibe isoliert, an der Heizwicklung liegt, wird durch einen 2 Volt Akku kompensiert, so daß ein eingeschaltetes Spiegelgalvanometer auf 0 steht. Die Kompensation wird durch einen Gefälldraht geregelt. Ändert sich die Temperatur und damit der Thermostrom, so schlägt das Meßinstrument aus. Der Lichtzeiger wandert über eine Photozelle, deren

Strom, verstärkt durch eine Spezial-Verstärker-Röhre (Thyratron AEG.), ein Relais betätigt, das seinerseits den Heizstrom bezw. einen Teil davon schaltet. Die Temperaturkonstanz beträgt etwa $\pm$ 0,2° und genügt für diese Messungen vollständig. Bei einem gut isolierten Thermostaten ist diese Konstanz wesentlich zu verbessern. Es ist jedoch unmöglich und unnötig, die benutzte Kammer mit ihren vielen Metallausführungen besser einzupacken.

Die drei benutzten Spektrallampen (Na, Hg, Cd) sind auf einer runden drehbaren Tischplatte angebracht. Durch einen Anschlag ist dafür gesorgt, daß beim Drehen des Tisches jede Lampe stets an der gleichen Stelle zu stehen kommt. Die Lampen befinden sich je unter einem Metallzylinder, der ein Fenster zum Strahlenaustritt hat. Nicht verbunden mit dem Drehtisch ist ein Schornstein in den Strahlengang eingeschaltet, der einmal zur Abschirmung des Nebenlichtes dient und zum anderen die für jede Wellenlänge des Lichtes notwendigen Filter trägt.

Röntgenkammern.

Zu den Serienaufnahmen des ersten Teiles dieser Arbeit und zu Aufnahmen für Intensitätsvergleiche wird eine Planfilmkammer benutzt mit geringem Auflösungsvermögen. Dabei kommt man mit den Belichtungszeiten bis auf 5 Min. herunter. Die Filmkassette läuft in einer Führung und ist in dieser seitlich verschiebbar, so daß auf einen Film fünf Aufnahmen gemacht werden können. Die Aufnahmen in Figur 3 und 4 sind in der von E. Franke (17) beschriebenen Vakuumkammer gemacht worden.

Unserem Werkstattleiter Herrn Erich Franke bin ich für seine Hilfe bei der Entwicklung und die in seiner Werkstatt angefertigten Apparaturen zu großem Dank verpflichtet.

VII. Zusammenfassung.

1. Es werden Versuche beschrieben, aus denen eindeutig hervorgeht, daß in einem bestimmten Temperaturbereich die erzwungene Kristallisation im Kautschuk stark vom Druck abhängig ist.

2. Aus Doppelbrechungsmessungen ist die Schmelzkurve des Kautschuks erhalten worden. Sie wird näher beschrieben.

3. An Hand der Gleichgewichtskurven und der für jeden Spannungswert erhaltenen Schmelzkurve wird die Art der

Druckabhängigkeit des Schmelzpunktes und des Gleichgewichtes zwischen Kristallen und Schmelze entwickelt.

4. Der Temperaturbereich, in dem Druckabhängigkeit herrscht, wird, wenigstens qualitativ, angegeben.

5. Es werden Arbeiten von Holt-McPherson besprochen, die auf ganz anderem Wege zu gleichen Resultaten gekommen sind.

6. Die Theorie der Druckabhängigkeit des Gleichgewichtes bietet zusammen mit den Vorstellungen von W. Kuhn eine einfache Erklärung für das Wesen der Elastizität beim Kautschuk über den ganzen Dehnungsbereich.

7. Die Theorie des Vorliegens einer lückenlosen Reihe aller Polymerisationsstufen im Kautschuk wird zur Erklärung dafür herangezogen, weshalb noch bei maximaler Dehnung im Gleichgewicht ein Teil Schmelze nicht zur Kristallisation zu bringen ist.

8. Der Begriff der Fließerscheinungen wird für vulkanisiertes Material auf einen bestimmten Temperaturbereich beschränkt.

9. Experimentelle Angaben:

a) Es wird eine Druckkammer für allseitigen Druck und eine Methode zur Konstanthaltung von Temperaturen zwischen 0° und Zimmertemperatur angegeben.
b) Die Herrichtung des Versuchsmaterials und Ausführung der Doppelbrechungsmessung wird beschrieben.
c) Es wird eine Dehnkammer für Kautschukstreifen mit allen Zusatzapparaten erklärt.
d) Die benutzten Röntgenkammern werden angegeben.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1935 bis März 1937 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Thiessen am Kaiser-Wilhelm-Institut für phys. Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. Thiessen danke ich herzlich für das große Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte und für die vielen Anregungen, die er mir hierbei zuteil werden ließ.

Literaturangaben.

1. I. R. Katz. Chem. Z. 49 (1925) 353. Naturw. 13 (1925) 411.
2. v. Bjerkén P. Ann. Phys. 43 (1891) 808, 818.
   Rossi P. Beibl. Ann. Phys. 35 (1911) 206, 264. 36 (1912) 67.
   Kröger M. Kolloid-Z. 45 (1928) 46.
   Zocher H. Kautschuk 8 (1929) 173.
   Geel W. C. und Eymers J. G. Z. f. phys. Chem. 3 (1929) 240.
   Wittstadt W. Dissertation Göttingen 1933.
3. Hock L. Kolloid-Z. 35 (1925) 40.
4. Feuchter H. Kautschuk 1926 262.
   Hock L. Z. f. Elektr. Chem. 31 (1925) 405.
   Kirchhof F. Kautschuk (1926) 155.
   Holt W. L. and McPherson A. T. National Bureau of standards 17 (1936) 657—678.
5. Thiessen P. A. und Wittstadt W. Z. f. phys. Chem. (B) 29 (1935) 359.
6. Hock L. Memmler Hdb. d. Kautsch. Wiss. 450.
   Wittstadt W. Dissertation Göttingen 1933.
   Thiessen P. A. und Wittstadt W. Z. f. phys. Chem. (B) 29 (1935) 361.
7. Hock L. Memmler Hdb. d. Kautsch. Wiss. 449.
   Ruhemann M. und Simon F. Z. f. phys. Chem. (A) 138 (1928) 17.
8. Thiessen P. A. und Wittstadt W. Z. f. phys. Chem. (B) 29 (1935) 362.
9. Katz I. R. Erg. d. exakt. Naturw. 4 161, 162.
   Hauser E. A. und Rosbaud P. Kautschuk (1927) 18.
10. Hock L. Memmler Hdb. d. Kautsch. Wiss. 469.
11. Ruhemann und Simon F. Z. f. phys. Chem. (A) 138 (1928) 10, 17.
12. v. Susich G. Naturw. 18 (1930) 915.
13. Le Blanc M. und Kröger M. Z. Elektrochem. 34 (1928) 242, 243.
14. Meyer-Mark. Aufbau der hochpolymeren Stoffe 200.
15. Kuhn W. Ang. Chem. 49 (1936) 858. Koll. Z. 76 (1936) 258—271.
16. Lange B. und Voos E. Z. f. techn. Phys. 15 (1934) 323.
17. Franke E. Z. f. phys. Chem. (B) 31 (1936) 454.

Lebenslauf.

Am 18. Februar 1912 wurde ich als Sohn des Monteurs Reinhold Kirsch in Görlitz geboren. Ab Ostern 1918 besuchte ich die Volksschule in Görlitz und trat Ostern 1922 in die Sexta der dortigen Oberrealschule ein. Ostern 1931 bestand ich an der gleichen Anstalt mein Abiturienten-Examen.

Im Sommer-Semester 1931 begann ich an der Universität Göttingen das Studium der Chemie. Ostern 1933 bezog ich die Universität Rostock und bestand dort im Februar 1934 das 1. Verbandsexamen. Danach setzte ich an der Universität Berlin meine Studien fort und legte hier am 15. April 1935 mein 2. Verbandsexamen ab. Seit dem 2. Mai 1935 arbeite ich am Kaiser-Wilhelm-Institut für phys. Chemie und Elektrochemie, wo ich auch meine Doktor-Arbeit anfertigte.

Meinen sehr verehrten Lehrern, den Herren Professoren Windaus, Pohl, Goldschmidt, Jander, Eucken, Thiessen, Walden, Ulich, Mannich, Bodenstein und Ramdohr, die mir während meines Studiums durch ihre Vorlesungen und Übungen das Rüstzeug für meine Arbeit gaben, spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aus.

Walter Kirsch.